

München, 1960

**Zur Frage der Existenz eines
„Lithiumsilanats“ Li_2SiH_6
und seiner Derivate**

Günter Höckele

Zur Frage der Existenz eines "Lithiumsilanats" Li_2SiH_6 und seiner Derivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Günter Höcke

aus

München

Januar 1960



5349/60

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. MAI 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg in der Zeit von Februar 1958 bis Oktober 1959 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg

darf ich für seine stets hilfsbereite Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554034_0004

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Einleitung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
I. <u>Reaktionen mit SiH_4</u>	3
1) Einwirkung von SiH_4 auf LiH	3
2) Einwirkung von SiH_4 auf LiCH_3	4
3) Einwirkung von SiH_4 auf LiBH_4	5
4) Einwirkung von SiH_4 auf Alkalihalogenide	5
II. <u>Reaktionen mit SiCl_4</u>	6
1) Einwirkung von SiCl_4 auf LiAlH_4	6
2) Einwirkung von SiCl_4 auf LiH	7
3) Einwirkung von SiCl_4 auf LiBH_4	7
a) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 ohne Lösungsmittel bei 100°C ..	7
b) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther bei 0°C	8
c) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen	8
d) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	10
e) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit LiBH_4	12
f) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in THF	14
III. <u>Reaktionen mit SiHCl_3</u>	15
Einwirkung von SiHCl_3 auf LiBH_4	15
IV. <u>Reaktionen mit SiF_4</u>	15
1) Einwirkung von SiF_4 auf LiAlH_4	15
2) Einwirkung von SiF_4 auf LiBH_4	16
3) Einwirkung von SiF_4 auf LiCH_3	16
4) Einwirkung von SiF_4 auf LiF	17
V. <u>Vergleichende Übersicht über die durchgeführten Reaktionen mit SiH_4, SiCl_4, SiHCl_3 und SiF_4</u>	17
VI. <u>Zur Elektronenkonfiguration der beschriebenen Verbindungen</u>	20
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	23
I. <u>Arbeitsmethodik</u>	23
1) Apparatur	23
2) Analysenmethoden	23

	Seite
II. Darstellung der Ausgangsstoffe	25
1) Lithiumhydrid	25
2) Lithiumboranat	25
3) Lithiummethyl	25
4) Monosilan	25
5) Siliciumtetrachlorid	26
6) Siliciumtetrafluorid	26
III. Reaktionen mit SiH_4	26
1) Einwirkung von SiH_4 auf LiH	26
<u>Versuch 1:</u> Verhalten von SiH_4 gegenüber LiH bei 200°C ...	26
<u>Versuch 2:</u> Verhalten von SiH_4 gegenüber LiH bei 260°C ...	27
2) Einwirkung von SiH_4 auf LiCH_3	28
<u>Versuch 3:</u> a) Umsetzung von überschüssigem SiH_4 mit LiCH_3 in Diäthyläther.	28
b) Verhalten von SiH_4 gegenüber LiH in statu nascendi	28
<u>Versuch 4:</u> Isolierung der Additionsverbindung $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ aus SiH_4 und LiCH_3 bei tiefen Temperaturen	30
<u>Versuch 5:</u> Komproportionierung von SiH_4 und $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ zu H_3SiCH_3 in Diäthyläther bei Gegenwart von LiH	33
3) Einwirkung von SiH_4 auf LiBH_4	34
<u>Versuch 6:</u> Addition von SiH_4 an LiBH_4 bei tiefen Temperaturen	34
<u>Versuch 7:</u> Verhalten von SiH_4 gegenüber LiBH_4 in Diäthyl- äther bei 100°C	34
4) Einwirkung von SiH_4 auf Alkalihalogenide	35
<u>Versuch 8:</u> Reaktion von SiH_4 mit NH_4F	35
<u>Versuch 9:</u> Reaktion von SiH_4 mit NH_4Cl	36
<u>Versuch 10:</u> Reaktion von SiH_4 mit LiF	37
<u>Versuch 11:</u> Reaktion von SiH_4 mit $\text{KF} \cdot \text{HF}$	37
IV. Reaktionen mit SiCl_4	38
Einwirkung von SiCl_4 auf LiBH_4	38
a) Reaktion von SiCl_4 und LiBH_4 ohne Lösungsmittel	38
<u>Versuch 12:</u> Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 bei 100°C ...	38
b) Reaktion von SiCl_4 und LiBH_4 in Diäthyläther bei 0°C ...	39
<u>Versuch 13:</u> Umsetzung von SiCl_4 mit einer ätherischen LiBH_4 -Lösung bei 0°C	39

c) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen	41
<u>Versuch 14:</u> Ermittlung des Molverhältnisses der Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 bei tiefen Temperaturen	41
<u>Versuch 15:</u> Darstellung einer ätherischen Lösung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$	44
<u>Versuch 16:</u> Isolierung der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$	47
<u>Versuch 17:</u> a) Umsetzung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 bei tiefen Temperaturen	50
b) Ermittlung der Spaltprodukte von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ beim Erwärmen auf 20°C	50
<u>Versuch 18:</u> a) Umsetzung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 bei -115°C	54
b) Ermittlung der Spaltprodukte von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ beim Erwärmen auf 20°C	54
d) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	56
<u>Versuch 19:</u> Umsetzung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen	56
<u>Versuch 20:</u> Thermische Zersetzung von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$..	60
<u>Versuch 21:</u> Untersuchung der Umwandlung von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ in eine Flüssigkeit	63
e) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit LiBH_4 in Diäthyläther	66
<u>Versuch 22:</u> Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit LiBH_4 in ätherischer Lösung	66
<u>Versuch 23:</u> a) Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit 2 Mol LiBH_4 in ätherischer Lösung	71
b) Umsetzung der gebildeten ätherischen $\text{H}_3\text{B} \cdot (\text{SiH}_2)_2$ -Lösung mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	71
<u>Versuch 24:</u> Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit 1 Mol LiBH_4 in ätherischer Lösung	75
f) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in THF	77
<u>Versuch 25:</u> Umsetzung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 in THF bei tiefen Temperaturen	77
<u>Versuch 26:</u> Partielle Hydrierung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 in THF	80
<u>Versuch 27:</u> Darstellung von H_2SiCl_2 aus SiCl_4 und 2 Mol LiBH_4 in THF bei tiefen Temperaturen	82
V. Reaktionen mit SiHCl_3	84
Einwirkung von SiHCl_3 auf LiBH_4 in Diäthyläther	84
<u>Versuch 28:</u> Umsetzung von SiHCl_3 mit 2 Mol LiBH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen	84

	Seite
VI. <u>Reaktionen mit SiF_4</u>	86
1) <u>Einwirkung von SiF_4 auf LiAlH_4</u>	86
<u>Versuch 29:</u> Umsetzung von SiF_4 mit überschüssigem LiAlH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen	86
2) <u>Einwirkung von SiF_4 auf LiBH_4</u>	87
<u>Versuch 30:</u> Umsetzung von SiF_4 mit 2 Mol LiBH_4 in Diäthyl- äther unterhalb von -50°C	87
<u>Versuch 31:</u> Umsetzung von SiF_4 mit 4 Mol LiBH_4 in Abwesen- heit von Lösungsmitteln bei 78°C	91
3) <u>Einwirkung von SiF_4 auf LiCH_3</u>	94
<u>Versuch 32:</u> Umsetzung von SiF_4 mit LiCH_3 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen	94
4) <u>Einwirkung von SiF_4 auf LiF</u>	96
<u>Versuch 33:</u> Darstellung von $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ aus LiF und SiF_4 in Diäthyläther	96
D. <u>Zusammenfassung</u>	97
E. <u>Literatur</u>	99

A. Einleitung

Silicium ist bei der weitaus grössten Zahl seiner Verbindungen tetraedrisch von vier Liganden umgeben. Darin zeigt das Silicium - entsprechend seiner Stellung im Periodensystem - ein zum Kohlenstoff analoges Verhalten.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Kohlenstoff und Silicium besteht jedoch darin, dass in letzterem Fall auch die freien d-Niveaus der 3. Schale zur Bindungsbildung herangezogen werden können. Hiervon macht das Silicium z.B. in den Fluorosilicaten $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiF}_6]$ Gebrauch, in denen es koordinativ sechszählig auftritt.

Schliesslich bildet Silicium noch sogenannte Subverbindungen wie SiCl_2 , SiCl^{I} , SiBr_2 , SiBr^{I} , SiO usw., deren Strukturen allerdings noch nicht restlos aufgeklärt sind.

Die Fähigkeit des Siliciums, die d-Niveaus der 3. Schale zur Komplexbildung heranziehen zu können, beschränkt sich bis jetzt hauptsächlich auf die oben erwähnten Verbindungen mit dem kleinen und sehr elektronegativen Fluor, mit dem es relativ beständige Komplexe bildet. Theoretisch sollte diese Fähigkeit des Siliciums zur Komplexbildung jedoch auch auf andere Liganden übertragbar sein, falls diese zum Fluorid-Ion eine gewisse Verwandtschaft zeigen. Demnach sollten alle einigermassen elektronegativen Liganden, wie die übrigen Halogenide Cl , Br und I , aber auch alle Pseudohalogenide, wie z.B. das BH_4^- -Ion, das CH_3^- -Ion, das H^- -Ion, das CN^- -Ion usw., falls diese Ionen eine gewisse Grösse nicht überschreiten, das Fluor in den Fluorosilicaten $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiF}_6]$ mindestens teilweise ersetzen können. Es sollten darüber hinaus bei kleinen Liganden X Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiX}_6]$ möglich sein. Für $\text{X} = \text{H}$ würde sich der Verbindungstyp $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiH}_6]$ ergeben, eine in Analogie zu den "Boranaten" $\text{Me}^{\text{I}}[\text{BH}_4]$ und "Alanaten" $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AlH}_4]$ als "Silanate" zu bezeichnende Verbindungsklasse.

Da vorauszusehen war, dass Siliciumkomplexverbindungen $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiX}_6]$ mit einheitlichem Liganden X (ausser F^-) unbeständig sein würden, beschränkte sich die vorliegende Untersuchung hauptsächlich auf Umsetzungen, bei denen - zumindest intermediär - gemischte Silanate $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Y}_2\text{SiX}_4]$ zu erwarten waren, die entweder direkt durch geeignete Untersuchungsmethoden oder indirekt auf Grund ihrer Folgeprodukte nachweisbar waren. So sollte z.B. der Nachweis, ob die Reaktion von SiX_4 mit MeY über eine Komplexverbindung $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Y}_2\text{SiX}_4]$ oder eine Komplexverbindung $\text{Me}^{\text{I}}[\text{YSiX}_4]$ führt, sehr einfach dadurch geführt werden können, dass man prüft, wie weit der Austausch der Liganden X und Y stattfindet. (Bildung von Y_2SiX_2 bzw. von YSiX_3 bei der Abspaltung von $\text{Me}^{\text{I}}\text{X}$).

Die beschriebenen Untersuchungen befassen sich im wesentlichen mit Reaktionen der Verbindungen $\text{SiX}_4 = \text{SiH}_4$, SiCl_4 , SiHCl_3 und SiF_4 (also $\text{X} = \text{H}$, Cl , F) mit den Verbindungen $\text{LiY} = \text{LiH}$, LiBH_4 , LiCH_3 und LiAlH_4 (also $\text{Y} = \text{H}$, BH_4 ,

CH_3 , AlH_4). Die Umsetzungen wurden meistens in einem geeigneten Lösungsmittel und bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt, um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu erhalten und schlüssige Aussagen über die Reaktionsfolge zu ermöglichen.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Reaktionen mit SiH₄

1) Einwirkung von SiH₄ auf LiH

Lithiumhydrid, das durch mehrstündiges Vermahlen unter einem Lösungsmittel (z.B. Äther oder Tetrahydrofuran) in einer Kugelmühle ³ suspendiert wurde, absorbierte kein SiH₄. Ebenso bildete Lithiumhydrid, das in Gegenwart von SiH₄ in Diäthyläther erzeugt wurde (LiH "in statu nascendi"), mit SiH₄ keine stabile Verbindung (Versuch 3). Die Darstellung eines beständigen Lithiumsilanats Li₂[SiH₆] aus SiH₄ und LiH gelingt also nicht.

Andererseits deutet die Reaktion von SiH₄ mit Carbonylverbindungen R₂CO, die nur in Gegenwart von LiH bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C in guter Ausbeute zu den entsprechenden Tetraalkoxysilanen Si(OCHR₂)₄ führt ⁴, darauf hin, dass SiH₄ und LiH mit einer Additionsverbindung aus beiden (Li_x[SiH₄+x]) im Gleichgewicht stehen:



einem Gleichgewicht, das allerdings weitgehend auf der Seite der freien Verbindungen SiH₄ und LiH liegt. Nimmt man für die im Gleichgewicht stehende Additionsverbindung die Zusammensetzung Li₂[SiH₆] an, wofür Analogiegründe sprechen, so könnte die Reduktion der Carbonylgruppe durch Einwirkung dieses Silanats

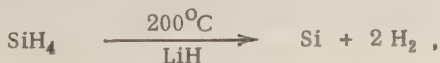


über die Bildung eines Lithiumtetraalkoxysilanats erfolgen. Dieses wäre aus ähnlichen Gründen wie Li₂[SiH₆] selbst instabil, das heisst, es stünde mit dem freien Alkoxysilan und Lithiumhydrid in einem Gleichgewicht



Damit verlief diese Reaktion weitgehend analog der Reduktion von Carbonylverbindungen R₂CO mit Lithiumalanat LiAlH₄ ⁵.

Bei der Reduktion von Carbonylverbindungen mit SiH₄ in Gegenwart von LiH entsteht in einer Nebenreaktion eine geringe Menge Wasserstoff. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes wurde SiH₄ zusammen mit LiH längere Zeit auf 200°C (Versuch 1) bis 260°C (Versuch 2) erhitzt. Dabei bildeten sich elementares Silicium und Wasserstoff im Molverhältnis 1 : 2



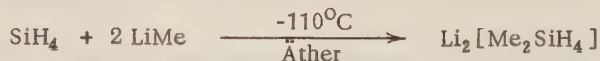
ohne dass das Lithiumhydrid eine merkliche Veränderung erfuhr. Nach G. FRITZ⁶ zerfällt SiH_4 allein, also in Abwesenheit von LiH , erst bei etwa $470-500^\circ\text{C}$ über Silylradikale ($-\text{SiH}_3$) in Wasserstoff und Silicium.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man die um etwa 250°C erniedrigte Zerfallstemperatur von SiH_4 in Gegenwart von LiH auf die intermediäre Bildung reaktionsfähiger Zwischenprodukte aus SiH_4 und LiH zurückführt, aus denen in einer Sekundärreaktion Wasserstoff und Silicium entstehen. Das zuerst gebildete Zwischenprodukt dürfte wahrscheinlich das oben bereits als Gleichgewichtsaddukt angeführte Lithiumsilanat $\text{Li}_x[\text{SiH}_{4+x}]$ sein. Da vergleichsweise die thermische Zersetzung (Disproportionierung) von LiCH_3 bei 240°C zu Li_2CH_2 und CH_4 führt⁷ (Li_2CH_2 zerfällt bei 260°C weiter zu Li_2C_2 , LiH , CH_4 und Li ohne Bildung von Wasserstoff), kann man annehmen, dass der Zerfall des hypothetischen Lithiumsilanats nicht über eine intermediäre Bildung von $\text{Li}[\text{SiH}_3]$, also ein dem Lithiummethyl analoges Lithiumsilyl, verläuft, bzw. dass, falls doch $\text{Li}[\text{SiH}_3]$ als Zwischenprodukt auftritt, dieses nicht in analogem Sinne von LiCH_3 weiter zerfällt, sondern in anderer Weise Silicium, Wasserstoff und Lithiumhydrid bildet.

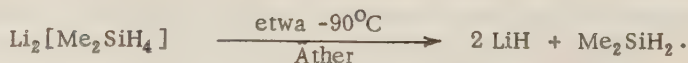
Die thermische Zersetzung von SiH_4 in Gegenwart von LiH deutet jedenfalls wie die Reduktion von Carbonylverbindungen durch SiH_4 in Gegenwart von LiH auf die Zwischenbildung eines Additionsproduktes aus SiH_4 und LiH hin.

2) Einwirkung von SiH_4 auf LiCH_3

Nach J. S. PEAKE, W. H. NEBERGALL und Y. T. CHEN⁸ reagiert SiH_4 mit überschüssigem Lithiummethyl LiMe bei 20°C in Diäthyläther unter Bildung von Tetramethylsilan und Lithiumhydrid ($\text{SiH}_4 + 4 \text{ LiMe} \rightarrow \text{SiMe}_4 + 4 \text{ LiH}$). Ein sehr grosser Überschuss von SiH_4 setzt sich dagegen mit Lithiummethyl in Äther nach unseren Untersuchungen bereits bei tiefen Temperaturen (oberhalb von -90°C) zu Dimethylsilan Me_2SiH_2 und Lithiumhydrid um (Versuche 3 und 4). Diese partielle Methylierung von SiH_4 zu Me_2SiH_2 lässt sich einleuchtend nur über die Bildung einer Additionsverbindung aus SiH_4 und 2 Mol LiMe



erklären, die bei erhöhter Temperatur in Dimethylsilan und Lithiumhydrid zerfällt

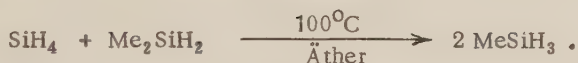


Würde $\text{Li}[\text{MeSiH}_4]$, ein Komplex mit fünffach koordiniertem Silicium, als Zwischenprodukt auftreten, so sollte Monomethylsilan MeSiH_3 neben Lithium-

hydrid das einzige Reaktionsprodukt sein ($\text{Li}[\text{MeSiH}_4] \rightarrow \text{LiH} + \text{MeSiH}_3$). Die alleinige Bildung von Dimethylsilan Me_2SiH_2 beweist also sehr eindeutig den Verlauf der Reaktion über ein Zwischenprodukt $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiH}_4]$, das sechsfach koordiniertes Silicium enthält und analog den Fluorosilicaten $\text{M}_2[\text{SiF}_6]$ ($\text{M} = \text{Alkali-metall}$) aufgebaut ist.

Dieses "Lithiumdimethylsilanat" $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiH}_4]$ ist selbst bei -115°C nicht sehr beständig, sondern spaltet bis zu einem Gleichgewichtsdruck SiH_4 ab, das heisst, es ist nur in Gegenwart von überschüssigem SiH_4 in einem Temperaturbereich zwischen etwa -115°C und -95°C stabil (Versuch 4), bei höherer Temperatur zerfällt es in Dimethylsilan Me_2SiH_2 und Lithiumhydrid LiH .

Die skizzierten Reaktionen sind sicher Gleichgewichtsreaktionen. Darauf deutet auch die Komproportionierung von SiH_4 und Me_2SiH_2 , die in Gegenwart von LiH bei 100°C mit überschüssigem SiH_4 quantitativ zu Monomethylsilan MeSiH_3 führt (Versuch 5):



Bei der oben erwähnten Bildung von Tetramethylsilan Me_4Si aus SiH_4 und überschüssigem Lithiummethyl⁸ wird wohl das intermediär gebildete Me_2SiH_2 in analoger Weise ($\text{Me}_2\text{SiH}_2 + 2 \text{LiMe} \rightarrow \text{Li}_2[\text{Me}_4\text{SiH}_2] \rightarrow 2 \text{LiH} + \text{Me}_4\text{Si}$) zu Me_4Si weiter methyliert.

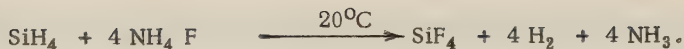
3) Einwirkung von SiH_4 auf LiBH_4

In ätherischer Lösung addiert LiBH_4 selbst bei -110°C SiH_4 nicht in nennenswertem Ausmass (Versuch 6). Erhitzt man dagegen ein Gemisch von SiH_4 und LiBH_4 in Äther längere Zeit auf 100°C , so entsteht eine geringe Menge Wasserstoff, während eine äquimolekulare Menge SiH_4 in eine nichtflüchtige Verbindung übergeht (Versuch 7). Das mag ein Hinweis dafür sein, dass SiH_4 und LiBH_4 mit einem Addukt aus beiden, möglicherweise $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiH}_4]$, im Gleichgewicht stehen, das bei höherer Temperatur Wasserstoff abspalten kann (vgl. S. 8).

4) Einwirkung von SiH_4 auf Alkalihalogenide

SiH_4 reagiert mit lösungsmittelfreiem Ammoniumfluorid unter Bildung von Wasserstoff, Ammoniak, Ammoniumfluorosilicat und Siliciumtetrafluorid-Diammoniakat (Versuch 8)[†]. SiH_4 wird bei dieser Umsetzung zunächst vollständig fluoriert:

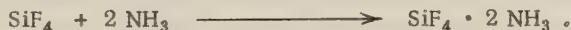
[†]) Versuch 8 ist eine Wiederholung eines erstmals von A. Neumaier nach Angaben von O. Stecher durchgeführten Versuches⁹.



Das entstandene SiF_4 wird dann von 2 konkurrierenden Reaktionen sofort abgefangen. Mit noch vorhandenem Ammoniumfluorid bildet es Ammoniumfluorosilicat:



und mit Ammoniak bildet es Siliciumtetrafluorid-Diammoniakat ¹⁰:



Die Umsetzung von SiH_4 mit NH_4F verläuft sicher über die intermediäre Bildung einer Additionsverbindung, deren Zusammensetzung mit grosser Wahrscheinlichkeit $(\text{NH}_4)_2[\text{F}_2\text{SiH}_4]$ lautet, entsprechend einem teilhydrierten Ammoniumfluorosilicat. Die am Silicium gebundenen Wasserstoffatome sind negativ, die am Stickstoff gebundenen dagegen positiv polarisiert. Deshalb spaltet die Verbindung in einer irreversiblen Reaktion Wasserstoff und Ammoniak ab:

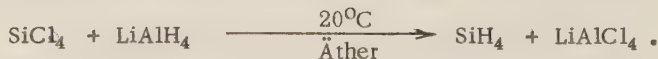
$(\text{NH}_4)_2[\text{F}_2\text{SiH}_4] \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2 + \text{F}_2\text{SiH}_2$ und geht über das Zwischenprodukt H_2SiF_2 in analoger Weise ($\text{F}_2\text{SiH}_2 + 2 \text{NH}_4\text{F} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{F}_4\text{SiH}_2] \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2 + \text{SiF}_4$) in SiF_4 über, das sich nach den oben skizzierten Sekundärreaktionen weiter umsetzt.

Mit NH_4Cl reagiert SiH_4 nicht (Versuch 9), ebenfalls nicht mit LiF (Versuch 10), während mit dem Doppelsalz $\text{KF} \cdot \text{HF}$ eine geringfügige Umsetzung unter Fluorierung des SiH_4 stattfindet (Versuch 11).

II. Reaktionen mit SiCl_4

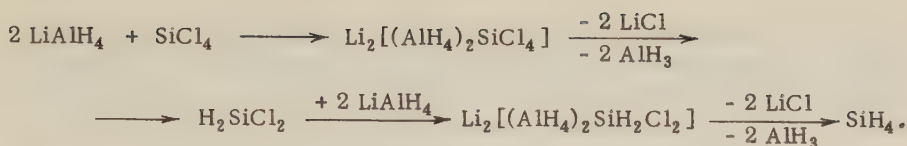
1) Einwirkung von SiCl_4 auf LiAlH_4

SiCl_4 reagiert nach A.E. FINHOLT, A.C. BOND jr., K.E. WILZBACH und H.I. SCHLESINGER ¹¹ mit Lithiumalanat quantitativ unter Bildung von SiH_4 :



Führt man die Reaktion bei tiefer Temperatur mit überschüssigem LiAlH_4 durch, so reagiert nur der LiH -Anteil des Alanats $\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$ hydrierend (vgl. z.B. Versuch 29), wobei sich als Nebenprodukt AlH_3 bildet.

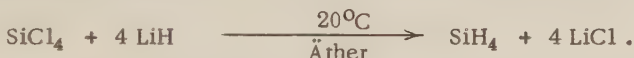
Wahrscheinlich lässt sich auch diese Reaktion über die Bildung eines - allerdings sehr reaktionsfähigen - Alanatokomplexes $\text{Li}_2[(\text{AlH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ formulieren:



Und zwar träfe diese Formulierung zu für den Fall der Anwendung eines LiAlH_4 -Überschusses, bei dem nur der LiH -Anteil hydrierend wirkt. Andernfalls beteiligt sich auch der AlH_3 -Anteil an der Hydrierung des SiCl_4 zu SiH_4 .

2) Einwirkung von SiCl_4 auf LiH

SiCl_4 reagiert nach A.E.FINHOLT, A.C.BOND jr., K.E.WILZBACH und H.I.SCHLESINGER¹¹ mit überschüssigem LiH in Diäthyläther in guter Ausbeute unter Bildung von SiH_4 :



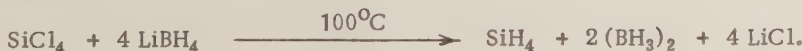
Die Ausbeute lässt sich wesentlich verbessern, wenn man an Stelle von Äther THF (Tetrahydrofuran) verwendet, die SiH_4 -Bildung findet dann schon bei etwa -60°C statt⁴.

SiCl_4 reagiert mit LiH nicht nur zu SiH_4 und LiCl , sondern es bildet sich in einem Umfang von etwa 10% neben Wasserstoff eine nichtflüchtige Siliciumverbindung, wie eine quantitative Verfolgung dieser Reaktion ergibt⁴. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, dass die Hydrierung von SiCl_4 mit LiH wahrscheinlich über die intermediäre Bildung einer Komplexverbindung $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiCl}_4]$ verläuft, die gemäss $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiCl}_4] \longrightarrow 2 \text{LiCl} + \text{H}_2\text{SiCl}_2$; $\text{H}_2\text{SiCl}_2 + 2 \text{LiH} \longrightarrow \text{Li}_2[\text{H}_4\text{SiCl}_2] \longrightarrow 2 \text{LiCl} + \text{SiH}_4$ zu SiH_4 weiterhydriert wird bzw. - in weniger ausgeprägtem Masse - unter Abspaltung von Wasserstoff eine nichtflüchtige Siliciumverbindung unbekannter Zusammensetzung möglicherweise $\text{Li}[\text{SiCl}_3]$ ergibt.

3) Einwirkung von SiCl_4 auf LiBH_4

a) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 ohne Lösungsmittel bei 100°C

SiCl_4 reagiert mit LiBH_4 in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei einer Reaktionstemperatur von 100°C in einem Ausmass von rund 10% zu SiH_4 , $(\text{BH}_3)_2$ und LiCl (Versuch 12):



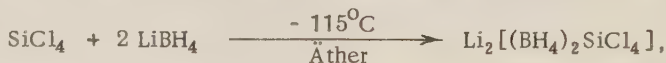
Unter diesen Bedingungen wirkt also nur die LiH-Komponente des Lithiumboranats $\text{LiBH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{BH}_3$ hydrierend auf die Si-Cl-Bindung ein. Zum mutmasslichen Reaktionsverlauf vgl. die vorangehenden Abschnitte 1 und 2.

b) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther bei 0°C

Setzt man SiCl_4 mit LiBH_4 im Molverhältnis 1 : 2 in ätherischer Lösung bei 0°C um, so erhält man in einer stürmischen Reaktion 29.6% SiH_4 , 59.5% Chlor-silane und 9.6% nichtflüchtige Siliciumverbindungen neben $(\text{BH}_3)_2$, BCl_3 , H_2 und LiCl (Versuch 13). Wie die Bildung von BCl_3 andeutet, wirkt in Äther bei 0°C auch das anfallende Diboran hydrierend auf die Si-Cl-Bindung ein. Die Vielzahl von Reaktionsprodukten liess den Schluss zu, dass eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung nur unter wesentlich mildereren Bedingungen gelingen konnte. Deshalb wurde die Reaktion bei tiefen Temperaturen weiter untersucht.

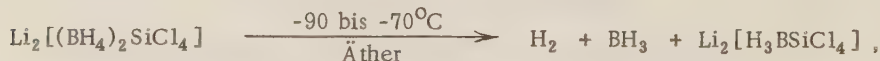
c) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen

SiCl_4 reagiert mit LiBH_4 bei einer Reaktionstemperatur von etwa -115°C in Diäthyläther unter Bildung eines grauweissen, schleimigen Niederschlages, der allerdings von auskristallisiertem Lithiumboranat nur schwer unterscheidbar ist. In Versuch 14, bei dem überschüssiges SiCl_4 mit LiBH_4 umgesetzt wurde, reagierten die Reaktionspartner SiCl_4 und LiBH_4 im Molverhältnis 1 : 2:



demnach besass das bei -115°C ausgefallene Addukt die Zusammensetzung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, entsprechend einem Lithium-diborano-tetrachlorosilanat mit sechsfach koordiniertem Silicium.

Etwa zwischen -90°C und -70°C spaltete dieses Addukt 1 Mol H_2 und 1 Mol BH_3 ab:

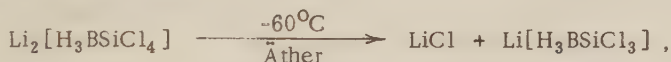


wobei eine vollständig klare Lösung der Reaktionsprodukte entstand (Versuche 14 bis 24).

Der Beginn der Wasserstoffentwicklung hängt von der Art der Erwärmung ab. Erwärmt man die Reaktionspartner sehr langsam ab -115°C , der Reaktionstemperatur der Adduktbildung, so setzt die Wasserstoffentwicklung schon bei etwa -90°C ein, während sie bei schneller Erwärmung bis auf etwa -70°C verzögert werden kann.

Für das in Äther klar gelöste Reaktionsprodukt resultiert entweder die Zusammensetzung $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$, das ist eine Komplexverbindung mit fünffach koordiniertem Silicium, oder aber ein Gemisch von LiCl und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (mit vierfach koordiniertem Si) da LiCl bei diesen tiefen Temperaturen in Äther eine Art übersättigte Lösung bilden kann ¹².

Beim Erwärmen scheidet sich aus der klaren Ätherlösung oberhalb etwa -60°C irreversibel 1 Mol LiCl ab:



wobei ein Komplex $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ in Äther gelöst verbleibt. Dieser ändert seine stöchiometrische Zusammensetzung bis Zimmertemperatur nicht mehr (Versuch 15). Bei -30°C lässt sich durch Abdestillieren des Lösungsmittels ein kristallines Triätherat der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in einer Ausbeute von 80% isolieren (Versuch 16).

Die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, das ist die wahrscheinliche Konstitution bei der Entstehung, enthält ein vierfach koordiniertes Silicium. Formal kann man dieses Produkt als SiCl_3 -Derivat von LiBH_4 auffassen und dementsprechend als Lithium-trichlorsilylboranat bezeichnen. Allerdings kann die Entstehung dieser Verbindung nicht durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Boranatgruppe durch den Trichlorsilylrest gemäss

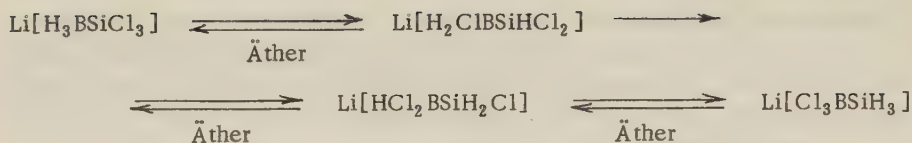


erfolgen. Danach müsste nämlich HCl gebildet werden; da aber sowohl der Wasserstoff der BH_4 -Gruppe als auch das Chlor in SiCl_4 negativ polarisiert ist, kann diese Reaktion nicht stattfinden.

Man kann die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ auch aus einem hypothetischen $\text{LiSiCl}_3 = \text{LiCl} \cdot \text{SiCl}_2$ entstanden denken, das durch Anlagerung einer BH_3 -Gruppe an das freie Elektronenpaar des Silylanions SiCl_3^- stabilisiert wird, und sie dementsprechend als Lithium-trichlorosilanit-borin bezeichnen.

Nach beiden Betrachtungsweisen ist das Silicium darin 4bindig, da es von 4 Liganden umgeben ist, die sicher tetraedrisch angeordnet sind.

Man darf wahrscheinlich annehmen, dass die Komplexverbindung bei der tiefen Darstellungstemperatur in der skizzierten asymmetrisch substituierten Form $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ entsteht. Man kann aber die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass besonders beim Erwärmen ein Austausch der H- und Cl-Atome nach

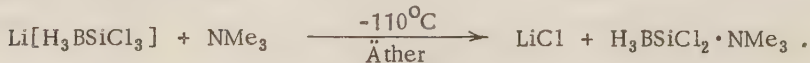


stattfindet. Bei Zimmertemperatur ist vielleicht den gemischt-substituierten Formen der Vorzug zu geben. Anders ausgedrückt: bei höheren Temperaturen werden die Si-Cl-Bindungen möglicherweise von den B-H-Bindungen ganz oder teilweise intramolekular hydriert.

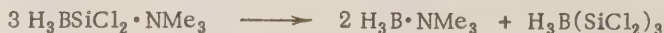
$\text{Li}[\text{BSiH}_3\text{Cl}_3]$, das in Äther bemerkenswert stabil ist, lässt sich nicht lösungsmittelfrei isolieren. Schon das bei -30°C noch beständige Triätherat schmilzt beim Erwärmen auf 20°C und spaltet dabei Äther, BH_3 und LiCl ab. Die Abspaltung von BH_3 erfolgt nur zur Hälfte, entsprechend einer Reaktionsgleichung $2 \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow \text{LiCl} + \text{BH}_3 + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$. Das Zersetzungsprodukt ist anfangs rein weiss und fest, überzieht sich aber im Laufe von einigen Tagen mit einer stark lichtbrechenden ätherlöslichen Flüssigkeit und nimmt dabei eine schwach gelbliche Farbe an. Es lassen sich dabei Produkte der angenäherten stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$, das ist eine ätherlösliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit (Versuch 17) und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$, das ist eine ätherunlösliche, jedoch in THF lösliche, weisse Substanz (Versuch 18), isolieren, woraus hervorgeht, dass $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ gemäss $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5] \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$ unter LiCl -Abspaltung zerfallen kann. Bezüglich der Konstitution von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ und $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$ vgl. S. 13.

d) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

Der Komplex $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ reagiert mit Trimethylamin NMe_3 schon bei sehr tiefen Temperaturen (-115°C) unter Bildung von LiCl und einer Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{BH}_3\text{SiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (Versuch 19):

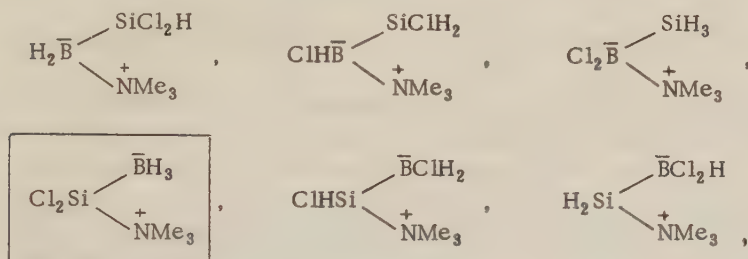


Das gebildete $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ ist im Hochvakuum bei 20°C nicht flüchtig, wenig ätherlöslich (etwa 6 g/l) und stellt in trockenem Zustand eine feste, salzartige, weisse Substanz dar, die oberhalb etwa 150°C unter Abspaltung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (vgl. unten) in SiCl_2 -reichere Produkte übergeht; etwa:

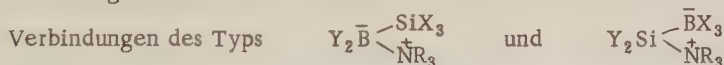


(Versuch 20).

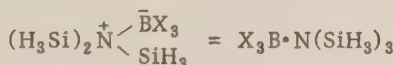
Da für das Ausgangsprodukt $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mehrere isomere Formen denkbar sind (S. 10), lassen sich auch für die daraus gebildete Verbindung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ an sich folgende isomere Formeln diskutieren:



unter der Annahme, dass die 3 Methylgruppen am Stickstoff nicht ausgetauscht werden. Von diesen besitzt die umrahmte Formel wegen der Möglichkeit einer Abspaltung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (s. unten) die grösste Wahrscheinlichkeit, weshalb sie in der vorliegenden Arbeit so formuliert wird.



sind bislang nicht bekannt geworden, dagegen wurden von A. BURG und E. S. KULJIAN¹³ Vertreter eines sehr unbeständigen Typs



beschrieben (beispielsweise zersetzt sich $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{SiH}_3)_3$ bereits bei -78°C quantitativ zu H_3SiCl und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiH}_3)_2$, das sich dann leicht polymerisiert). Dieser Typ hat natürlich nur äusserliche Ähnlichkeit mit den obigen Typen und ergänzt die dort vorhandenen Atomfolgen Si-B-N und B-Si-N durch die Atomfolge B-N-Si.

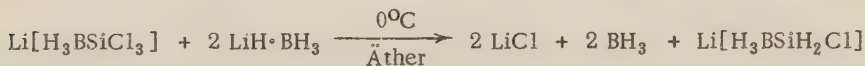
Im Laufe einiger Tage wandelt sich die feste Verbindung $\text{BSiH}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ unter Abspaltung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in eine ölige, farblose Flüssigkeit um (Versuch 21):



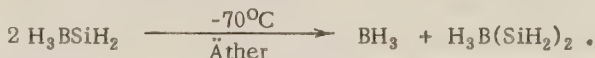
Das dabei gebildete Umsetzungsprodukt hat die angenäherte stöchiometrische Zusammensetzung $\text{BH}_3(\text{SiCl}_2)_2 \cdot \text{NMe}_3$, ist also um 1 SiCl_2 reicher als die Ausgangsverbindung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (vgl. auch die oben erwähnte Bildung von $\text{H}_3\text{B}(\text{SiCl}_2)_3 \cdot \text{NMe}_3$ beim Erhitzen von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ auf über 150°C).

e) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit LiBH_4

Zwei der Cl-Bindungen in $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] = \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{LiCl}$ werden von $\text{LiBH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{BH}_3$ in Äther bei etwa 0°C unter Bildung von LiCl und BH_3 hydriert

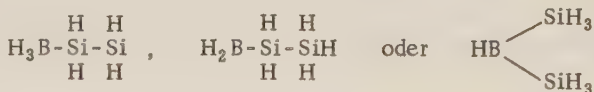


(Versuche 22 und 23). Die resultierende Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ liegt offensichtlich nur bei tiefen Temperaturen in Gegenwart des gebildeten Lithiumchlorids vor, da man bei -70°C zwar die nach der Reaktionsgleichung zu erwartende Menge BH_3 , nicht jedoch das im Komplex enthaltene BH_3 abdestillieren kann. Der Komplex $\text{Li}[\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl}]$ ist bei 20°C fast vollständig in LiCl und H_3BSiH_2 dissoziiert. Filtriert man das Lithiumchlorid bei Zimmertemperatur ab, so lässt sich aus der Ätherlösung von H_3BSiH_2 nochmal die Hälfte des enthaltenen BH_3 bei -70°C destillativ abtrennen:



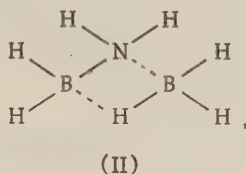
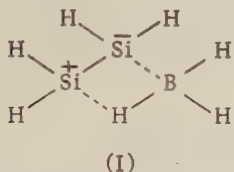
Man erhält so die ätherische Lösung einer Verbindung der Bruttozusammensetzung BSi_2H_7 ; diese Lösung hat eine 0° -Tension von 186 mm, reiner Äther hat eine 0° -Tension von 183 mm (Versuch 23). Bei Entzug des Lösungsmittels ändert sich die Zusammensetzung der Verbindung nicht. Das bei -50°C gewinnbare flüssige Ätherat von BSi_2H_7 bildet beim Erwärmen unter Abspaltung von Äther ein weisses, ätherunlösliches Produkt, das sich langsam gelb färbt (Versuch 22).

Welche Struktur die Verbindung H_7BSi_2 besitzt, ob es in Form der Isomeren

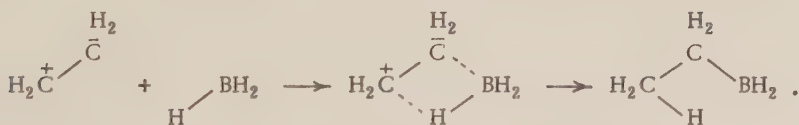


(jeweils in solvatisierter Form) vorliegt, kann zunächst nicht entschieden werden. Die Reaktion mit Trimethylamin stützt das Vorliegen von $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$, also die erstgenannte Formel. Trimethylamin NMe_3 gibt nämlich mit BSi_2H_7 keine stabile Additionsverbindung, vielmehr wird das enthaltene Bor fast vollständig als $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ herausgespalten, wobei sich eine in Äther nur noch wenig lösliche farblose Flüssigkeit bildet, die aus Silicium und Wasserstoff zusammengesetzt ist und im Gegensatz zu BSi_2H_7 gegen Methanol und Wasser bemerkenswert stabil ist. Die Zusammensetzung dieses Stoffes konnte durch Analyse wegen dieser Beständigkeit gegenüber Solvolyse noch nicht eindeutig ermittelt werden. Auf Grund des Reaktionsverlaufs errechnet sich ihre Zusammensetzung zu $(\text{SiH}_2)_n$ (Versuch 23).

Was die detailliertere Struktur der Verbindung $\text{BH}_3(\text{SiH}_2)_2$ in ihrer ätherlöslichen Form betrifft, so muss man letzterer, um eine koordinative Absättigung auch des Siliciums zu erreichen, wohl die Formel (I) zuerteilen:

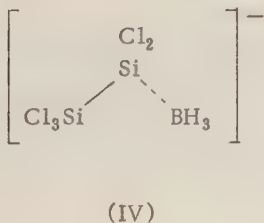
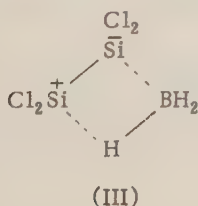


falls man nicht eine koordinative Absättigung durch Äther annimmt. Die Formel (I) erinnert sehr an die - physikalisch bewiesene - Struktur der Verbindung $\text{NB}_2\text{H}_7^{30}$, die der hier aufgefundenen Verbindung BSi_2H_7 offensichtlich nahesteht (Ersatz der B-N-Gruppierung in II mit $3 + 5 = 8$ Valenzelektronen durch eine Si-Si-Gruppierung in (I) mit $4 + 4 =$ ebenfalls 8 Valenzelektronen). Nach dieser Formel (I) stellt die Verbindung $\text{BH}_3(\text{SiH}_2)_2$ ein durch Anlagerung von BH_3 stabilisiertes und daher an der Polymerisation zu $(\text{SiH}_2)_x$ gehindertes "Silico-äthylen" $(\text{SiH}_2)_2$ dar. Wahrscheinlich verläuft auch die in der Literatur beschriebene Anlagerung von Äthylen an BH_3 ($\text{BH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{BH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$) über ein gleiches Zwischenaddukt $\text{BH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$:



Ob auch im Falle der Verbindung (I) eine analoge Umlagerung (H^- -Wanderung) zu $\text{BH}_2(\text{Si}_2\text{H}_5)$ stattfindet, kann nicht ohne weiteres gesagt werden, ist aber unwahrscheinlich, da dann die Abspaltung von BH_3 bei Einwirkung von Trimethylamin nicht so leicht zu erklären wäre.

Die auf S. 10 beschriebene Verbindung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$ wäre ein Chlorderivat von (I), also ein Borin-Addukt an Si_2Cl_4 (III). In der dort ebenfalls erwähnten Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ ist die $\text{Si} \cdots \text{H}$ -Brücke infolge Einlagerung eines Cl^- -Ions aufgerichtet (IV):



Hydriert man die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ statt mit 2 Mol LiBH_4 (S. 12) nur mit 1 Mol LiBH_4 , so sollte man als Reaktionsprodukt die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiHCl}_2]$ erwarten. Nach Versuch 24 lassen sich jedoch nur die Disproportionierungsprodukte dieser Verbindung fassen, nämlich neben LiCl und BH_3 , die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ und eine SiH_2 -haltige Substanz. Durch steigenden Gehalt an Wasserstoff (Substitution von Cl durch H wird die Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ offenbar immer unbeständiger.

f) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in THF

Setzt man SiCl_4 mit LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 2) nicht in Diäthyläther, sondern in THF um, so bildet sich auch hier (vgl. S. 8) bei -115°C das Silanat $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, das jedoch im Gegensatz zur Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther erst oberhalb 0°C Wasserstoff und BH_3 abspaltet und dabei wie dort die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ bildet. Die Ausbeute an $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ betrug in Versuch 25 44%, daneben entstanden noch 11% SiH_4 , 39% Chlorsilane, BH_3 , BCl_3 und LiCl .

Die Bildung der Chlorsilane, und daraus durch sekundäre Reaktionen die Entstehung von SiH_4 und BCl_3 , deutet daraufhin, dass das Silanat $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ in THF nach



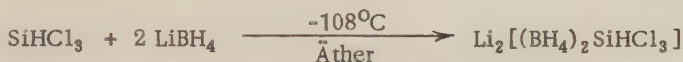
mit H_2SiCl_2 in einem Dissoziationsgleichgewicht steht, wie das z.B. für die Verbindung $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ bereits diskutiert wurde (S. 4). Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch laufendes Abdestillieren der Gleichgewichtsmenge H_2SiCl_2 bei Temperaturen unterhalb der Wasserstoff-Abspaltungstemperatur von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ Siliciumtetrachlorid SiCl_4 quantitativ zu Dichlorsilan H_2SiCl_2 zu hydrieren. In Versuch 26 betrug die Ausbeute des aus THF bei -30°C abdestillierten H_2SiCl_2 95% im Gemisch mit $(\text{BH}_3)_2$ (95.5%), während in Versuch 27 die Ausbeute des zwischen -60°C und -50°C abdestillierten H_2SiCl_2 73.5% neben nur mehr 26.4% des maximal möglichen $(\text{BH}_3)_2$ betrug. Durch einmalige Destillation gelang also bereits eine beträchtliche Anreicherung von H_2SiCl_2 , da Diboran mit THF eine unterhalb von -33°C relativ beständige Additionsverbindung bildet¹⁴. Eine destillative Trennung von H_2SiCl_2 und $(\text{BH}_3)_2$ scheint also möglich zu sein, dagegen wird sich H_2SiCl_2 vom Lösungsmittel THF nicht vollständig abtrennen lassen.

Durch diese partielle Hydrierung von SiCl_4 zu H_2SiCl_2 , die durch Variation des Hydrierungsmittels und Lösungsmittels sicherlich noch verbessert werden kann, werden die Darstellungsmöglichkeiten für H_2SiCl_2 ¹⁵, für das erhebliches Interesse besteht¹⁶, wesentlich erweitert.

III. Reaktionen mit SiHCl₃

Einwirkung von SiHCl₃ auf LiBH₄

Auch SiHCl₃ reagiert bei etwa -108°C mit LiBH₄ in Diäthyläther zunächst zum Silanatkomplex



(Versuch 28). Dieses Lithium-diboranato-trichlorosilanat spaltet analog der Verbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, allerdings nur in sehr bescheidenem Umfang, Wasserstoff ab. $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$ dissoziiert offenbar auch nicht in H_3SiCl , 2 LiCl und 2 BH_3 , wie man erwarten könnte, sondern es lassen sich nur die Disproportionsierungsprodukte des H_3SiCl , nämlich SiH_4 und H_2SiCl_2 neben LiCl und $(\text{BH}_3)_2$, fassen:

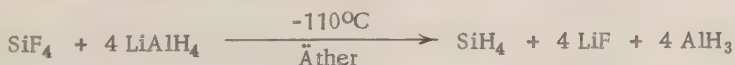


Dies zwingt zu der Annahme, dass ein Zwischenprodukt der Reaktion, eventuell $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{SiCl}_3]$, sich bereits bei -100°C disproportioniert, da die direkte Disproportionierung von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$ zur Bildung von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiH}_2\text{Cl}_2]$ und $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ führen müsste, welches letzteres dann unter Wasserstoffabspaltung letztlich zu $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ statt zu H_2SiCl_2 führen müsste (S. 8f.). Offenbar gilt für die Silanate $\text{Li}_2[\text{SiX}_6]$: je höher der Wasserstoffgehalt am Silicium ist, um so unbeständiger wird der Komplex.

IV. Reaktionen mit SiF₄

1) Einwirkung von SiF₄ auf LiAlH₄

SiF₄ reagiert mit überschüssigem LiAlH₄ in Diäthyläther schon ab etwa -110°C in einer Ausbeute von 95% zu SiH₄:



(Versuch 29). Sehr wahrscheinlich verläuft diese Reaktion über die intermediäre Bildung eines Alanatokomplexes $\text{Li}_2[(\text{AlH}_4)_2\text{SiF}_4]$, der von überschüssigem LiAlH₄ sofort zu einer äusserst unbeständigen Verbindung $\text{Li}_2[(\text{AlH}_4)_2\text{SiH}_2\text{F}_2]$ hydriert wird, welche gemäss $\text{Li}_2[(\text{AlH}_4)_2\text{SiH}_2\text{F}_2] \longrightarrow 2 \text{LiF} + 2 \text{AlH}_3 + \text{SiH}_4$ zerfällt.

2) Einwirkung von SiF_4 auf LiBH_4

SiF_4 reagiert mit 2 Mol LiBH_4 in Diäthyläther unterhalb von -50°C in einem Ausmass von etwa 60% zu Wasserstoff, Diboran und einem Gemisch ätherunlöslicher Produkte, das, falls eine zu der Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 analoge Reaktionsfolge vorliegt, wohl aus $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$ und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiF}_3]$ besteht (Versuch 30).

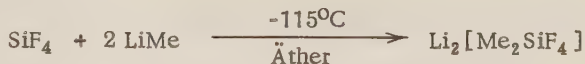
Bei Abwesenheit eines Lösungsmittels reagiert SiF_4 mit überschüssigem LiBH_4 bei 78°C zu Wasserstoff, SiH_4 (26%), B_2H_6 , B_5H_9 und einem ätherunlöslichen, gelben Produkt, das sich, wiederum bei Annahme einer zur SiCl_4 -Umsetzung mit LiBH_4 analogen Reaktionsfolge, vermutlich aus LiBF_4 , LiF und einer borwasserstoffhaltigen SiF_2 -Verbindung (74%) zusammensetzt (Versuch 31).

Infolge der Bildung mehrerer unlöslicher Produkte nebeneinander gelang bislang eine Isolierung der skizzierten Siliciumverbindungen nicht.

3) Einwirkung von SiF_4 auf LiCH_3

Überschüssiges SiF_4 reagiert mit Lithiummethyl LiMe in Diäthyläther ab etwa -115°C zu einem ätherunlöslichen, weissen Produkt, das sehr wahrscheinlich die Additionsverbindung $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiF}_4]$, also ein Lithium-dimethyl-tetrafluoro-silanat darstellt. Ab etwa 0°C bildet sich aus dieser Verbindung langsam ein gallertiger, voluminöser Niederschlag, der sich aus $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ und LiF zusammensetzt (Versuch 32).

Allem Anschein nach disproportioniert sich der zunächst gebildete Komplex $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiF}_4]$



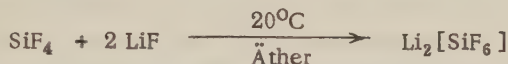
beim Erwärmen auf 0°C



in Lithiumfluorosilicat, Tetramethylsilan und Lithiumfluorid. Teilmethylierte Fluorsilane $\text{SiF}_4 - n\text{Me}_n$ entstehen trotz des SiF_4 -Überschusses nicht. Zu einem geringen Teil bildet überschüssiges SiF_4 mit dem entstandenen LiF in Äther ebenfalls Lithiumfluorosilicat.

4) Einwirkung von SiF_4 auf LiF

SiF_4 reagiert in Diäthyläther nur in einer Art Oberflächenreaktion mit LiF zu Lithiumfluorosilicat:



(Versuche 32 und 33). Die geringe Ausbeute (in Versuch 33 betrug sie 12,6%) beruht auf der Unlöslichkeit von LiF und $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ in Äther.

V. Vergleichende Übersicht über die durchgeführten Reaktionen mit SiH_4 , SiCl_4 , SiHCl_3 und SiF_4

Umsetzungen von Siliciumverbindungen SiX_4 (SiH_4 , SiCl_4 , SiHCl_3 oder SiF_4) mit Lithiumverbindungen LiY (LiBH_4 , LiCH_3 oder ähnlichen, leichtlöslichen Verbindungen) verlaufen in organischen Lösungsmitteln zumindest bei tiefen Temperaturen über die primäre Bildung einer Additionsverbindung der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}_2[\text{Y}_2\text{SiX}_4]$. Die Beständigkeit dieser Zwischenverbindungen $\text{Li}_2[\text{Y}_2\text{SiX}_4]$ steigt offenbar mit der Elektronegativität der Liganden X und Y und mit der Symmetrie ihrer Anordnung. So ist der Komplex für $\text{X} = \text{Y} = \text{F}$ sehr stabil; SiF_6^{2-} , während für $\text{X} = \text{Y} = \text{H}$, einem entschieden weniger elektronegativen Liganden, keine stabile Komplexbildung SiH_6^{2-} mehr beobachtet wird; ebenfalls wird für 3 verschiedene Liganden $\text{X} \neq \text{Y} \neq \text{Z}$ der Komplex sehr unbeständig.

Die skizzierten Silanate lassen sich grob ungefähr in folgende Reihe nach abnehmender Stabilität einordnen:

$\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ beständig	$\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$ bis etwa 20°C beständig	$\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_4]$ bis etwa 0°C beständig	$\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ in THF bis -60°C in Äther bis -80°C	beständig
	$\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$ in Äther bis etwa -100°C beständig	$\text{Li}_2[\text{H}_3\text{SiCl}_3]$ unbeständig	$\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ unbeständig	
	$\text{Li}_2[(\text{AlH}_4)_2\text{SiH}_2\text{F}_2]$ unbeständig	$\text{Li}_2[(\text{AlH}_4)_2\text{SiH}_2\text{Cl}_2]$ unbeständig	$\text{Li}_2[\text{SiH}_6]$ unbeständig	

die zuletzt angeführten Silanate sind unterhalb -100°C bereits mehr oder weniger vollständig in ihre Komponenten LiY und SiX_4 dissoziiert.

Bei der Weiterreaktion der hauptsächlich nur intermediär auftretenden Silanatkomplexe spielt das Lösungsmittel, das verwendet wird, eine massgebliche Rolle. So zerfällt z.B. der Komplex $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ in Äther bei etwa -80°C , während er in THF bis zu wesentlich höheren Temperaturen beständig ist. Möglicherweise hat die Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der bei der Weiterreaktion entstehenden Verbindungen einen gewissen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und damit auf die Beständigkeit der Silanate selbst. Meist findet bei der Spaltung der Silanate ein Ligandenaustausch statt, ja oft ist dieser das sicherste Anzeichen zur Feststellung der intermediären Komplexbildung.

Der Ligandenaustausch scheint eine Folge von Gleichgewichtsreaktionen zu sein, die sich allgemein nach

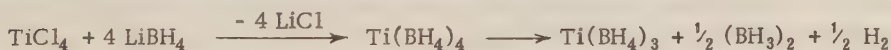


formulieren lassen. Da man diese Reaktion schon bei relativ tiefen Temperaturen, also unter sehr schonenden Bedingungen durchführen kann, gelingt damit in günstigen Fällen ein fast quantitativ verlaufender, partieller Ligandenaustausch am Silicium. So lassen sich auf diese Weise Di-alkyl- und -aryl-silane, R_2SiH_2 und Dihalogensilane H_2SiX_2 , gut darstellen. Die Bedingungen für einen günstig ablaufenden partiellen Ligandenaustausch sind gute Löslichkeit und damit Reaktionsfähigkeit der Ausgangsverbindungen, damit bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden kann. Es lassen sich danach mit LiH keine partiellen Hydrierungen durchführen, da es für LiH kein Lösungsmittel gibt. Ebenso scheint ein partieller Ligandenaustausch an SiF_4 , wohl infolge der grösseren Stabilität des Zwischenkomplexes, nicht möglich zu sein. Hier erfolgt dafür eine Disproportionierung der Zwischenverbindung Y_2SiF_4 zum Silicofluorid SiF_6 , zu dessen Bildung anscheinend eine besondere Neigung besteht, und zum entsprechenden Silan SiY_4 . Gleichfalls scheinen sehr asymmetrisch gebaute Silanate, z.B. solche mit 3 verschiedenartigen Liganden wie $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$ oder deren Folgeprodukte, zu Disproportionierungen zu neigen.

In einigen speziellen Fällen spalten die Silanatkomplexe Liganden direkt ab, so wenn die Möglichkeit zur Abspaltung von Wasserstoff oder Diboran besteht. Dabei entsteht z.B. im Falle des Zerfalls von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ in Äther eine neuartige Siliciumverbindung der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Y}_3\text{BSiX}_3]$. Diese Komplexverbindung kann man formal als Derivat von $\text{Li}[\text{BY}_4]$ (ein Y ist durch die Silylgruppe $-\text{SiX}_3$ substituiert) auffassen. Ebenfalls formal kommt man zur selben Verbindung, wenn man in einem Disilan X_3SiSiX_3 ein Siliciumatom durch ein Boratom ersetzt; um dabei zu einer stabilen Anordnung zu gelangen, muss man der Verbindung dann eine negative Ladung zuordnen (B hat ein AussenElektron weniger als Si). Schliesslich lässt sich die Verbindung $\text{Li}[\text{Y}_3\text{BSiX}_3]$

auch von einem hypothetischen zweiwertigen, komplexgebundenen Silicium $\text{Li}[\text{SiX}_3]$ (freies Elektronenpaar am Si) ableiten, an das ein Borin-Molekül BY_3 angelagert ist; es läge danach ein Lithiumsilanit-borin vor. In der Tat zeigt das Silicium in $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ einen gewissen reduzierten Charakter, der es von normalen SiX_4 -Verbindungen wesentlich unterscheidet. So bilden sich aus $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ bei allen weiteren Umsetzungen, die durchgeführt wurden, nie leichtflüchtige Siliciumverbindungen, wie z.B. Abspaltung oder Bildung eines Silans $\text{SiH}_4 \cdot n\text{Cl}_n$. Die zersetzten (hydrolysierten) Lösungen haben bei der analytischen Aufbereitung reduktive Eigenschaften, beim Erhitzen von $\text{Li}[\text{Y}_3\text{BSiX}_3]$ auf höhere Temperaturen, oft noch in hydrolysiertem Zustand (bei der Silicat-analyse) treten leicht Disproportionierungen zu elementarem Silicium auf, usw. Allerdings muss man einschränkend sagen, dass durch die Ausbildung einer B-Si-Bindung schon eine gewisse reduzierte Form erreicht wird, wie auch Silicium in Si_2X_6 formal als dreiwertig angesprochen werden kann. Wie man sieht, kann also der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ bei höheren Temperaturen keine eindeutige Zuordnung der Liganden zugeschrieben werden. Diese sehr interessante Verbindung hat gewissermassen einen vieldeutigen Charakter, der eben durch die Verknüpfung von Silicium mit Bor zustande kommt.

Eine gewisse Parallele hat die Bildung von Wasserstoff und Diboran aus $\text{Li}[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ bei reduktiv verlaufenden Boranierungen des Titans und Eisens. So ergeben Titan^{IV}-Verbindungen beim Umsatz mit LiBH_4 oder $(\text{BH}_3)_2$ grünes Titan^{III}-Boranat $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$, Wasserstoff und Diboran, während Fe^{III} -Verbindungen das sehr unbeständige Fe^{II} -boranat $\text{Fe}(\text{BH}_4)_2$ neben Wasserstoff und Diboran bilden^{17, 18}. Es bliebe dabei noch zu klären, ob die Umsetzung



in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen nicht auch über komplexe Boranate wie $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{TiCl}_4]$ und $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_4\text{TiCl}_2]$ analog $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ verläuft.

Man darf annehmen, dass der thermische Zerfall von SiH_4 zu Si und H_2 in Gegenwart von LiH über eine ähnliche Zerfallsreaktion, wie sie für das Silanat $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ beobachtet wird, abläuft. Weiterhin ist wahrscheinlich, dass die bei der Hydrierung von SiCl_4 mit LiH zu SiH_4 auftretende geringe Nebenreaktion, die unter Bildung von Wasserstoff zu nichtflüchtigen Siliciumverbindungen führt⁴, über Komplexverbindungen der skizzierten Arten $\text{Li}_2[\text{SiX}_6]$ und $\text{Li}[\text{SiX}_3]$ etwa nach



verläuft. Ein Trichlorsilyl-lithium LiSiCl_3 wurde bislang zwar noch nicht isoliert, es sind jedoch schon längere Zeit Metallsilyle LiSiR_3 bekannt, so z.B. das

Triphenylsilyl-lithium $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁹ oder das Triphenylsilyl-kalium $\text{KSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ²⁰ und ähnlich zusammengesetzte Siliciumverbindungen. Schreibt man die oben zi-
tierte Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ in der Silanitform eines Boranaddukts $\text{LiSiCl}_3 \cdot \text{BH}_3$,
so wäre damit ein weiterer Vertreter des Typs $\text{Li}[\text{SiX}_3]$ vorhanden, ein Vertreter
mit rein anorganischem Charakter.

Es lässt sich voraussagen, dass das Trichlorsilyl-lithium $\text{Li}[\text{SiCl}_3]$ wahrschein-
lich einigermassen stabil sein dürfte, ebenso das Trifluorsilyl-lithium $\text{Li}[\text{SiF}_3]$,
während ein Trimethylsilyl-lithium $\text{Li}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ und besonders das Silyl-lithium
 $\text{Li}[\text{SiH}_3]$ selbst sicher unbeständig sind. Es scheint nämlich auch für Verbindungen
des Typs $\text{Li}[\text{SiX}_3]$ analog den Silanaten $\text{Li}_2[\text{SiX}_6]$ die Regel zu gelten, je elektro-
negativer der Ligand X ist, um so stabiler ist die Verbindung $\text{Li}[\text{SiX}_3]$. Die Hydrie-
rung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (bei der Hydrierung dieser Verbindung geht die komplex-
bildende Fähigkeit des Siliciums weitgehend verloren) deutet dies zumindest an.

VI. Zur Elektronenkonfiguration der beschriebenen Verbindungen

Elementares Silicium besitzt im Grundzustand die Elektronenanordnung $3s^2 3p^2$,
in den Verbindungen SiX_4 die Konfiguration $3s 3p^3$. Die vier energiegleichen sp^3 -
Bastardbahnen (hybrid orbitals) zeigen - wie beim Kohlenstoff in den Verbindungen
 CX_4 - zu den Ecken eines Tetraeders.

Silicium verfügt darüber hinaus im Gegensatz zu Kohlenstoff noch über freie
d-Niveaus, die zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung herangezogen
werden können. Davon wird bei den Fluorosilicaten $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiF}_6]$ Gebrauch gemacht.
Im SiF_6^{--} -Ion besetzen die Bindungselektronen des Siliciums sechs nach den Ecken
eines Oktaeders gerichtete sp^3d^2 -Bahnen.

Das Vorliegen einer sp^3d^2 -Elektronenanordnung dürfte allgemein auf Silicium-
verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{SiX}_6]$ übertragbar sein, also auch auf
die skizzierten Silanate $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$, $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiF}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{F}_2\text{SiH}_4]$,
 $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiH}_4]$ und $\text{Li}_2[\text{SiH}_6]$.

Für boranathaltige Silanate wird die Formulierung der Anordnung der Bindungs-
elektronen schwieriger. Die Boranatgruppe besitzt zwar eine negative Ladung,
aber kein freies Elektronenpaar, das mit Silicium eine Bindung über die freien
d-Niveaus eingehen könnte. Man ist gezwungen, in Verbindungen wie z.B.
 $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, die B-Si-Bindung über Wasserstoffbrücken zu formulieren,
falls man nicht einfach annehmen will, dass die Bindung nur einem elektrostati-
schen Effekt zuzuschreiben ist. Auf ähnliche Schwierigkeiten stösst man bei der
Formulierung von Strukturen für Additionsverbindungen von Aluminiumboranat
 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ mit Elektronendonatoren ²².

Jeweils ein Wasserstoffatom der beiden BH_4 -Gruppen in der Verbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ muss sehr locker gebunden sein, da bereits bei einer Temperatur von etwa -80°C in Diäthyläther 1 Mol H_2 herausgespalten wird. Daneben bildet sich noch durch Abspaltung eines Mols BH_3 $\frac{1}{2}$ Mol $(\text{BH}_3)_2$. Notgedrungen bleibt bei der Reaktion



entweder die Verbindung $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ zurück oder ein Gemisch aus gelöstem LiCl und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, da Lithiumchlorid bei der tiefen Temperatur (Ätheratbildung) eventuell nicht sofort ausfällt. Trifft die Annahme eines Gemisches von LiCl und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ nicht zu, so besitzt Silicium in der Verbindung $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ die Koordinationszahl 5 und demzufolge einen sp^3d -Bindungszustand mit der Symmetrie einer trigonalen Bipyramide. Wie der benachbarte Phosphor in PCl_5 zeigt, ist eine sp^3d -Elektronenkonfiguration eine durchaus mögliche Anordnung.

Silicium bevorzugt aber offensichtlich die tetraedrische sp^3 -Elektronenanordnung, da $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$, falls dieses wirklich intermediär auftritt, schon bei einer Temperatur von etwa -60°C durch Abspaltung von 1 Mol LiCl in die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ übergeht, in der Silicium von 4 tetraedrisch angeordneten Liganden umgeben ist. Dabei ist es bei dieser Schreibweise gleichgültig, ob man die Verbindung als SiCl_3 -Derivat von LiBH_4 auffasst, oder ob man von einem hypothetischen $\text{Li}[\text{SiCl}_3]$ ausgeht, das durch Anlagerung eines Moleküls BH_3 an das freie Elektronenpaar von SiCl_3^- :



stabilisiert wird. Auch bei dieser Annahme wird die p^3 -Elektronenkonfiguration des Siliciums in die sp^3 -Konfiguration des vierbindigen Siliciums umgewandelt. Das Anion $[\text{SiCl}_3]^-$ wäre analog den Molekülen NCl_3 und PCl_3 aufgebaut, jedoch - entsprechend der Stellung des Siliciums im Periodensystem - einfach negativ geladen.

Einschränkend muss auch hier hinzugefügt werden, dass in der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ die Cl- und H-Atome nicht eindeutig dem Silicium oder Bor zugeordnet werden können, da ein Ligandenaustausch (namentlich bei erhöhter Temperatur) nicht ausgeschlossen werden kann. Es wurde jedoch der Einfachheit halber die Formulierung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ beibehalten, welche die wahrscheinlichste ist.

C. Beschreibung der Versuche

I. Arbeitsmethodik

1) Apparatur

Das Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen, wie Hydriden, Siliciumhalogeniden, Lithiumalkylverbindungen usw. erfordert eine geschlossene Apparatur. Deshalb wurden alle Versuche, soweit erforderlich, bei Abwesenheit von Fremdgasen unter den Bedingungen des Hochvakuums durchgeführt. Die Umsetzungen erfolgten unter dem Eigendruck der Reaktionspartner einschliesslich des vorhandenen Lösungsmittels bei der entsprechenden Reaktionstemperatur. Dabei gebildete Gase, die wie z.B. Wasserstoff nicht kondensierbar sind, wurden mittels einer Töplerpumpe in einem geeichten Volumen durch Druckmessung bestimmt. Die Bedingungen des Hochvakuums wurden in einer Glasapparatur nach A. STOCK^{2,3} erhalten. Da die allgemeinen Teile einer solchen HV-Apparatur bereits eingehend beschrieben worden sind^{2,3,24}, wird die selbstgebaute HV-Apparatur hier nicht abgehandelt. Sonderapparaturen werden bei den entsprechenden Umsetzungen besprochen.

2) Analysenmethoden

Leichtflüchtige Stoffe wurden nach Isolierung durch fraktionierte Destillation und Kondensation durch Molekulargewichtsbestimmung, Tensionsmessung und soweit notwendig durch eine Vollanalyse identifiziert. Lösliche, nicht-flüchtige oder schwer-flüchtige Verbindungen wurden von unlöslichen Anteilen durch Filtration in einem Vakuumfiltriergerät (Abbildung 1) getrennt.

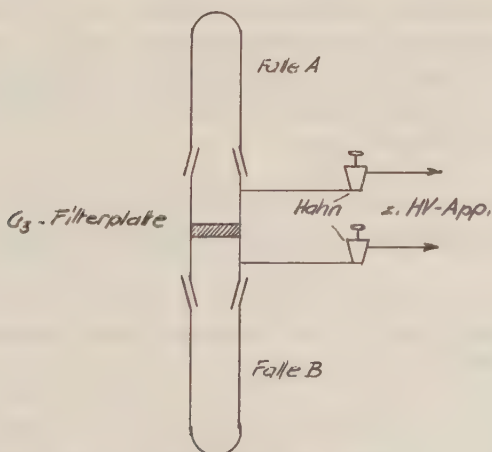


Abb. 1 Vakuumfiltriergerät

Im einzelnen wurden hauptsächlich folgende Bestimmungen durchgeführt:

Wasserstoff: Bei der Reaktion entstandener Wasserstoff wurde direkt mit der Töpferpumpe abgepumpt und gemessen. 1 Mol H_2 entspricht 2 H-Atomen der Verbindung.

Hydrolysierbare Substanzen (Hydride) wurden innerhalb der HV-Apparatur mit reinem Methanol zersetzt, und der gebildete Wasserstoff mit der Töpferpumpe bestimmt. 1 Mol H_2 entspricht in diesem Falle 1 H-Atom der Verbindung. Si-Si- und B-Si-Bindungen wurden bei dieser Solvolyse-Methode fast nicht angegriffen.

Bor: Nach Methanolyse der Substanz wurde die Probe mit Wasser versetzt, neutralisiert und das Bor nach Zugabe von Mannit mit 0.1n NaOH titriert (Indikator: Bromkresolpurpur).

Silicium: Nach Methanolyse der Substanz wurde die Probe mit konz. HCl mehrmals abgeraucht (bei Anwesenheit von Bor mit methanolischer Salzsäure) und das Silicium als SiO_2 bestimmt. Lag Silicium in reduzierter Form vor (z.B. in der Oxydationsstufe + 2 als $Li[H_3BSiCl_3]$), so wurde zuerst mit einer Oxydationslösung abgeraucht. Diese bestand aus konz. HCl, einigen Tropfen konz. HNO_3 , etwas H_2O_2 und einem Elektrolytzusatz (NaCl). Anschliessend wurde normal weiterbehandelt. Bei fluorhaltigen Siliciumverbindungen wurde das Fluor in alkalischer Lösung als LiF ausgefällt und abgetrennt; die Abtrennung von LiF gelang nicht quantitativ, da LiF eine gewisse Löslichkeit besitzt. Nach der Abtrennung von LiF wurde das Silicium in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Es gelang meistens nicht, das Silicium quantitativ zu erfassen. In Gegenwart von Fluor bilden sich flüchtige Siliciumverbindungen; liegt Silicium in reduzierter Form vor, so entstehen möglicherweise noch unbekannte lösliche oder flüchtige Verbindungen; teilweise bildet sich auch beim Glühen des SiO_2 -Niederschlags durch Disproportionierung von gebildetem SiO elementares Silicium, das dann den geringen Verlust bedingt.

Chlorid: Der hydrolysierbare Anteil an Chlor wurde als HCl mit 0.1n NaOH, das Gesamtchlorid mit 0.1n $AgNO_3$ nach MOHR titriert.

Fluorid: Der hydrolysierbare Anteil an Fluor wurde als HF mit 0.1n NaOH titriert, das Gesamtfluorid als LiF ausgewogen (etwas ungenau) oder aus der Differenz zur eingesetzten Menge bestimmt.

Stickstoff: Ammoniak und Trimethylamin wurden in der HV-Apparatur volumetrisch gemessen. Lag eine Lösung vor, so wurde das Amin mit NaOH in Freiheit gesetzt und zu vorgelegter 0.1n HCl destilliert. Der Stickstoffgehalt wurde aus dem Salzsäureverbrauch berechnet.

Lithium: Die freie Base wurde mit 0.1n HCl gegen Methylrot titriert, Lithiumchlorid wurde durch Chlorbestimmung ermittelt.

II. Darstellung der Ausgangsstoffe

1) Lithiumhydrid

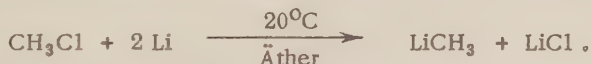
Das käufliche, körnige Produkt wurde in einer von H. NÖTH ²⁵ verbesserten rotierenden Kugelmühle ³ unter dem entsprechenden "Lösungsmittel" zerkleinert. Die Suspension, deren LiH-Gehalt durch acidimetrische Titration bestimmbar ist, lässt sich leicht in entsprechende Reaktionsgefäße einpipettieren.

2) Lithiumboranat

Nach O. KLEJNOT ²⁶ wurde LiBH_4 aus einer ätherischen LiH-Suspension und Borfluorid-Diäthylätherat hergestellt. Man erzeugt dazu zuerst aus LiH und BF_3 Diboran, das in einem gesonderten Gefäß mit LiH zu LiBH_4 reagiert. Als Katalysator diente LiBH_4 .

3) Lithiummethyl

Die Darstellung von LiCH_3 erfolgte gewöhnlich nach dem ausgezeichneten Verfahren von K. ZIEGLER und H. COLONIUS ²⁷



Man leitet dazu solange Methylchlorid durch eine Aufschlämmung von Lithium in Äther, bis alles Lithium verbraucht ist.

Zusammen mit Frl. L. ROHR ²⁸ wurde dieses Verfahren so variiert und verbessert, dass bei Einsatz stöchiometrischer Mengen CH_3Cl und Li eine Ausbeute von 80-90% LiCH_3 erhalten wurde. Das Verfahren arbeitet bei 0°C unter Verwendung eines Tieftemperaturrückflusskühlers in einem hochvakuumdichten Filtriergerät (vgl. Abb. 1) unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels und des gelösten Alkylhalogenids bei Abwesenheit von Fremdgasen. Das Verfahren eignet sich besonders zur Darstellung solcher Lithium-Alkylverbindungen, zu deren Gewinnung man leichtflüchtige Alkylhalogenide verwenden muss.

4) Monosilan

SiH_4 wurde entweder aus SiCl_4 und LiAlH_4 ¹¹ oder aus SiCl_4 und LiH ⁴ dargestellt.

5) Siliciumtetrachlorid

Käufliches SiCl_4 wurde durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

6) Siliciumtetrafluorid

SiF_4 wurde nach einem von H.S. BOOTH und C.F. SWINEHART ²⁹ angegebenen Verfahren aus $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, SiO_2 und konz. H_2SO_4 dargestellt. Das Verfahren liefert reines SiF_4 in einer Ausbeute von 95%.

III. Reaktionen mit SiH_4

1) Einwirkung von SiH_4 auf LiH

Versuch 1

Zweck: Verhalten von SiH_4 gegenüber LiH bei 200°C

Apparatur: Die Umsetzung erfolgte in einem Reaktionsgefäß aus Jenaer Glas nach Abb. 2.

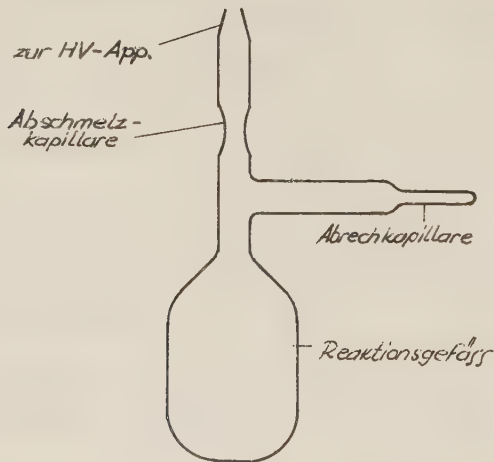


Abb. 2 Abschmelzbares Reaktionsgefäß

Einsatz: 15.1 mMol SiH_4 ,
11.6 mMol LiH (als ätherische Suspension),
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{LiH} = 1 : 0.77$.

Durchführung: In das getrocknete Reaktionsgefäß wurde die ätherische LiH-Suspension eingefüllt, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und der Äther abdestilliert. Anschliessend wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur das SiH_4 einkondensiert und das Reaktionsgefäß unter entsprechenden Schutzmassnahmen abgeschmolzen. Anschliessend wurden die Reaktionspartner in einem Ölbad 4 Stunden lang auf $200\text{--}210^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei bildete sich ein metallisch glänzender Belag aus elementarem Silicium.

5.62 mMol H_2 entstanden bei der Reaktion.

12.45 mMol SiH_4 blieben unverändert.

2.65 mMol SiH_4 (17.55%) hatten somit reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : gebildetem H_2 betrug hiernach
 $2.65 : 5.62 = 1 : 2.12$.

Der Rückstand ergab bei der Behandlung mit Methanol 10.55 mMol H_2 . Die zersetzte Lösung enthielt 11.6 mMol LiOH und 2.28 mMol elementares Si. Der Rückstand bestand also aus Lithiumhydrid und Silicium. Zu einem sehr geringen Teil scheint hier etwas LiH (in Form einer Additionsverbindung $\text{Li}_x[\text{SiH}_{4+x}]$) in Li und H_2 gespalten worden zu sein, wie die Wasserstoffwerte (5.62 mMol H_2 bei der Reaktion beobachtet, 5.3 mMol H_2 nach dem SiH_4 -Verbrauch berechnet, bzw. 10.55 mMol H_2 bei der Hydrolyse des Rückstandes beobachtet, 11.6 mMol H_2 nach dem LiOH-Gehalt berechnet) vermuten lassen.

Gesamtbilanz: gefunden 11.6 mMol Li = 100.0%,
14.73 " Si = 97.6%,
71.59 " H = 99.4%.

Ergebnis: SiH_4 zersetzt sich in Gegenwart von LiH bei 200°C zu Silicium und Wasserstoff ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2$), ohne dass sich das Lithiumhydrid dabei verändert. In Abwesenheit von LiH verläuft der Zerfall von SiH_4 erst bei $470\text{--}500^\circ\text{C}$ ⁶.

Versuch 2

Zweck: Verhalten von SiH_4 gegenüber LiH bei 260°C .

Apparatur: Analog Versuch 1.

Einsatz: 30.25 mMol SiH_4 ,
15.4 mMol LiH (als ätherische Suspension),
Molverhältnis SiH_4 : LiH = 1 : 0.51.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 1. Die Erhitzungsdauer betrug 7 Stunden bei 200°C und 1 Stunde bei 260°C. Elementares Silicium hatte sich dabei abgeschieden. Die entwickelte Wasserstoffmenge betrug 32.1 mMol H₂. 14.52 mMol SiH₄ blieben unverändert. 15.73 mMol SiH₄ (52.0%) hatten somit reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH₄ : gebildetem H₂ betrug hiernach 15.73 : 32.1 = 1 : 2.04.

Der Rückstand ergab bei der Einwirkung von Methanol 16.95 mMol H₂. Die zersetzte Lösung enthielt 15.4 mMol LiOH, das elementare Silicium wurde nicht bestimmt. Der Rückstand bestand also aus 15.4 mMol Lithiumhydrid und elementarem Silicium.

Bilanz: gefunden 15.4 mMol Li = 100.0%,
139.23 mMol H = 102.1% (der überschüssige Wasserstoff rührt von einer geringfügigen Reaktion des Siliciums mit der Zersetzungslösung (CH₃OH + LiOCH₃) her infolge zu langer Einwirkung, die Dauer der Zersetzung betrug nämlich 3 Tage).

Ergebnis: SiH₄ zersetzt sich in Gegenwart von LiH bei 260°C verhältnismässig rasch zu elementarem Silicium und Wasserstoff (SiH₄ → Si + 2 H₂) ohne Veränderung des LiH.

2) Einwirkung von SiH₄ auf LiCH₃

Versuch 3

Zweck: a) Umsetzung von überschüssigem SiH₄ mit LiCH₃ in Diäthyläther.
b) Verhalten von SiH₄ gegenüber LiH in statu nascendi.

Apparatur: Die Reaktion erfolgte in einem leicht auswechselbaren Reaktionsgefäss nach Abb. 3.

Einsatz: 20.1 mMol SiH₄,
7.8 mMol LiCH₃,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis SiH₄ : LiCH₃ = 1 : 0.39.

Durchführung: In das getrocknete Reaktionsgefäss wurde unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels die Lösung von LiCH₃ in Äther eingefüllt, SiH₄ bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zukondensiert und die Reak-



Abb. 3 Auswechselbares Reaktionsgefäß

tionspartner in einem Kältebad langsam erwärmt. Ab etwa -80°C begannen sich weisse Flocken von LiH abzuscheiden. Die Reaktionspartner wurden 10 Stunden lang bei 0°C und 2 Stunden lang bei 20°C gehalten, anschliessend wurde das überschüssige SiH_4 aus einem Bad von -150°C abdestilliert. 16.3 mmol SiH_4 wurden zurückerhalten. 3.8 mmol SiH_4 (18.9%) hatten also reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : eingesetztem LiCH_3 betrug hiernach $3.8 : 7.8 = 1 : 2.05$. Demnach war ausschliesslich $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ in einer Ausbeute von 97.4%, bezogen auf LiCH_3 , gebildet worden ($\text{SiH}_4 + 2 \text{ LiMe} \rightarrow \text{SiH}_2\text{Me}_2 + 2 \text{ LiH}$).

Die flüchtigen Bestandteile, Dimethylsilan und Äther, wurden in eine Zersetzungsfalle destilliert und mit methanolischer Kalilauge zersetzt. Dabei bildeten sich 7.27 mmol H_2 .

Das Molverhältnis $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$: gebildetem H_2 betrug somit $3.8 : 7.27 = 1 : 1.91$. Auch dieses Ergebnis bestätigt die ausschliessliche Bildung von Dimethylsilan ($\text{SiH}_2\text{Me}_2 + 2 \text{ HOH} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_2\text{Me}_2 + 2 \text{ H}_2$).

Der weisse Destillationsrückstand ergab bei der Einwirkung von Methanol 8.03 mmol H_2 . Die zersetzte Lösung enthielt 7.8 mmol LiOH und 0.03 mmol Si . Der Rückstand bestand somit aus 7.8 mmol LiH neben einer sehr geringen Menge einer nichtflüchtigen Si-H-Verbindung.

Bilanz: gefunden $7.8 \text{ mmol Li} = 100.0\%$
 $80.5 \text{ mmol H} = 100.0\%$

Ergebnis: a) Überschüssiges SiH_4 reagiert bei -80°C mit LiCH_3 in Äther im Molverhältnis 1 : 2 ausschliesslich zu $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ und LiH . Das berechtigt zu dem Schluss, dass die Reaktion über die intermediäre Bildung von $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ verläuft ($2 \text{ LiMe} + \text{SiH}_4 \longrightarrow \text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiH}_4] \longrightarrow 2 \text{ LiH} + \text{Me}_2\text{SiH}_2$).

b) SiH_4 bildet mit LiH in statu nascendi keine beständige Additionsverbindung, denn sonst hätte sich das überschüssige SiH_4 vom gebildeten LiH bei -150°C nicht quantitativ abtrennen lassen.

Versuch 4

Zweck: Isolierung der Additionsverbindung $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ aus SiH_4 und LiCH_3 bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Analog Versuch 3.

Einsatz: 18.15 mMol SiH_4 ,
 18.7 mMol LiCH_3 ,
 40 ml Diäthyläther,
 Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{LiCH}_3 = 1 : 1.05$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 3.
 Der Druck- und Temperaturverlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur (Kältebad)	Druck	Beobachtung
0	-130°C	12 mm	die ätherische Lösung ist noch gefroren, das eingesetzte SiH_4 verdampft.
20	-128°C	165 mm	" " " " "
25	-122°C	182 mm	" " " " "
30	-115°C	212 mm	die Lösung schmilzt, ungelöstes Produkt ist vorhanden.
35	-113°C	219 mm	" " " " "
50	-112°C	200 mm	SiH_4 wird absorbiert.
60	-102°C	211 mm	beim Erwärmen steigt Druck wieder an.
70	-100°C	260 mm	" " " " "
95	-98°C	266 mm	Druck bleibt fast konstant, ungelöstes Produkt ist noch vorhanden.

Aus einer Badtemperatur von -125°C wurde nun das überschüssige SiH_4 aus der ätherischen Lösung abdestilliert. 9,2 mMol SiH_4 wurden dabei zurückerhalten. 8,95 mMol SiH_4 (49,3%) hatten also reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : eingesetztem LiCH_3 betrug hiernach $8,95 : 18,7 = 1 : 2,09$. SiH_4 bildet demnach zwischen -115°C und -98°C mit LiCH_3 ein Addukt $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$, das in diesem Temperaturbereich in Äther unlöslich ist.

Das von SiH_4 -Überschuss befreite Addukt $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ wurde einige Zeit lang bei -122°C bis -119°C in Äther (gefroren) aufbewahrt. Dabei stieg der Druck infolge SiH_4 -Abspaltung langsam wieder an.

Zeit (Min.)	Temperatur (Kältebad)	Druck	Beobachtung				
0	-122°C	9 mm	der Äther ist gefroren, SiH_4 wird abgespalten.				
10	-121°C	17 mm	"	"	"	"	"
30	-119°C	32 mm	"	"	"	"	"
40	-120°C	37 mm	"	"	"	"	"

Das in Äther eingefrorene Addukt $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$ spaltete also bei -120°C wieder SiH_4 ab. Innerhalb von 2 Stunden konnten aus dem Reaktionsgefäß bei einer Badtemperatur von -122°C 2,05 mMol SiH_4 abdestilliert werden. Bei Unterbrechung der Destillation stieg die Tension sofort wieder an:

Zeit (Min.)	Temperatur (Kältebad)	Druck	Beobachtung				
0	-122°C	8 mm	der Äther ist gefroren, SiH_4 wird abgesp.				
30	-119°C	30 mm	"	"	"	"	"

Beim Erwärmen der Reaktionsmischung über den Schmelzpunkt von Äther (-115°C) stieg der Druck zunächst an, das bedeutet eine weitere Abspaltung von SiH_4 , um dann bei etwa -110°C infolge Absorption von SiH_4 wieder zu fallen.

Zeit (Min.)	Temperatur (Kältebad)	Druck	Beobachtung
30	-119°C	30 mm	der Äther ist gefroren.
35	-110°C	60 mm	der Äther schmilzt, SiH ₄ -Abspaltung.
45	-110°C	40 mm	Äther geschmolzen, SiH ₄ -Absorption.
50	-110°C	30 mm	" " " "
65	-95°C	45 mm	Tension steigt wieder.
75	-84°C	55 mm	das ungelöste, weisse Produkt setzt sich ab.
85	-72°C	70 mm	Abspaltung von H ₂ Si(CH ₃) ₂ macht sich bemerkbar.
90	-60°C		das ungelöste Produkt gerät in heftige Bewegung, es wird aufgewirbelt,

dabei wird die Ätherlösung noch undurchsichtiger; offenbar bildet sich jetzt in verstärktem Masse H₂Si(CH₃)₂ und LiH. Bei etwa -40°C schien die LiH-Bildung beendet zu sein, die Reaktionspartner wurden nun auf -80°C abgekühlt, sie zeigten jetzt eine Tension von 14 mm, das ist weniger, als beim Erwärmen von -119°C auf -84°C angezeigt wurde (bei -84°C betrug die Tension dort 55 mm). Dies ist ein Anzeichen dafür, dass das in der Kälte (zwischen -122 und -110°C) abgespaltene SiH₄ jetzt verschwunden war. Die Tension von 14 mm, die die Reaktionsprodukte nun bei -80°C anzeigten, ist die Tension von H₂Si(CH₃)₂ bei dieser Temperatur (H₂Si(CH₃)₂ hat bei -115°C eine Tension von 1 mm, bei -93.1°C von 10 mm und bei -75.7°C von 40 mm).

Die flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert. Das Destillat bestand aus Dimethylsilan und Äther. Der weisse Rückstand enthielt nach der Zersetzung mit Methanol 18.7 mMol LiOH und 1.0 mMol LiCl. Wasserstoff und Silicium wurden nicht bestimmt. Der Rückstand bestand somit aus 18.7 mMol Lithiumhydrid neben etwas Lithiumchlorid, das noch von der LiCH₃-Darstellung (aus CH₃Cl und Li) herrührte.

Ergebnis: Bei etwa -110°C bildet SiH₄ mit LiCH₃ in Diäthyläther ein Addukt

Li₂[(CH₃)₂SiH₄]. Dieses ist in dem Temperaturbereich zwischen -120°C und -95°C nur in Gegenwart von überschüssigem SiH₄ beständig, besitzt also einen merklichen SiH₄-Zersetzungsdruck: $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4] \rightleftharpoons 2 \text{LiMe} + \text{SiH}_4$. Entfernt man das überschüssige SiH₄, so wird aus dem Addukt durch Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts SiH₄ abgespalten. Ab etwa -90°C zerfällt die Additionsverbindung Li₂[(CH₃)₂SiH₄] irreversibel in H₂Si(CH₃)₂ und LiH: $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4] \rightarrow 2 \text{LiH} + \text{Me}_2\text{SiH}_2$.

Versuch 5

Zweck: Komproportionierung von SiH_4 und $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ zu H_3SiCH_3 in Diäthyläther bei Gegenwart von LiH .

Apparatur: Analog Versuch 1.

Einsatz: 21.75 mMol SiH_4 ,
4.3 mMol LiCH_3 ,
10 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{LiCH}_3 = 1 : 0.2$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 3. Es entstand also zunächst bei tiefer Temperatur (-80°C) $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ und LiH . Anschliessend an diese Reaktion wurde das abgeschmolzene Reaktionsgefäss, ohne vorher das überschüssige SiH_4 abzutrennen, 17 Stunden lang in einem Wasserbad auf $80-100^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei bildeten sich 0.05 mMol H_2 . 17.65 mMol SiH_4 wurden unverändert aus einem Bad von -160°C abdestilliert. 4.1 mMol SiH_4 (18.9%) hatten also reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : eingesetztem LiCH_3 betrug in diesem Falle somit $4.1 : 4.3 = 1 : 1.05$. Demnach war in der Gesamtreaktion neben Lithiumhydrid nur Monomethylsilan H_3SiCH_3 in einer Ausbeute von 95.4% entstanden, bezogen auf das eingesetzte LiCH_3 . Das sprach für eine Komproportionierung des primär gebildeten H_2SiMe_2 mit überschüssigem SiH_4 bei 100°C , gemäss $\text{H}_2\text{SiMe}_2 + \text{SiH}_4 \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{SiMe}$.

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde ein Teil des gebildeten H_3SiCH_3 bei einer Badtemperatur von -125°C aus der ätherischen Lösung abdestilliert und bestimmt. Die isolierte Menge betrug 1.88 mMol und wog 85.3 mg. Das Molekulargewicht betrug danach 45.48 für das destillierte Produkt. H_3SiCH_3 hat ein Molekulargewicht von 46.15. Das Produkt von 1.88 mMol ergab bei der Zersetzung mit methanolischer Kalilauge 5.6 mMol H_2 ; 1.88 mMol H_3SiCH_3 würden 5.64 mMol H_2 ergeben. Das isolierte Produkt bestand also eindeutig aus Monomethylsilan.

Die ätherische Lösung, die das restliche H_3SiCH_3 enthielt und deren 0° -Tension 235 mm betrug, ergab bei der Zersetzung mit methanolischer Kalilauge 6.15 mMol H_2 . Die Lösung enthielt also noch 2.05 mMol H_3SiCH_3 . Die identifizierte Menge H_3SiCH_3 betrug damit insgesamt 3.93 mMol = 91.4%.

Der weisse Rückstand, der nach Abdestillation aller flüchtigen Anteile übrig blieb, ergab bei der Zersetzung mit Methanol 4.25 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 4.3 mMol LiOH . Der Rückstand bestand somit aus 4.3 mMol reinem LiH .

Bilanz: gefunden $86.61 \text{ mMol H} = 99.55\%$,
 $4.3 \text{ mMol Li} = 100.0 \%$.

Ergebnis: Das bei tiefen Temperaturen aus SiH_4 und LiCH_3 entstehende $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ lässt sich mit überschüssigem SiH_4 in Diäthyläther in Gegenwart von LiH bei 100°C quantitativ zu H_3SiCH_3 komproportionieren.

3) Einwirkung von SiH_4 auf LiBH_4

Versuch 6

Zweck: Addition von SiH_4 an LiBH_4 bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Analog Versuch 3.

Einsatz: 3.6 mMol SiH_4 ,
 8.0 mMol LiBH_4 ,
 $10 \text{ ml Diäthyläther}$,
 Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2.2$.

Durchführung: Die ätherische LiBH_4 -Lösung wurde in das getrocknete Reaktionsgefäß eingefüllt, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen, SiH_4 zukondensiert und der Druck beobachtet.

Zeit (Min.)	Temperatur (Kältebad)	Druck	Beobachtung
0	-107°C	92 mm	LiBH_4 teilweise auskristallisiert.
5	-106°C	88 mm	Tension fällt etwas.
10	-106°C	83 mm	" " "
20	-100°C	84 mm	Tension bleibt konstant.
60	-114°C	74 mm	" " "

Es fand somit keine nennenswerte Absorption von SiH_4 statt.

Ergebnis: LiBH_4 bildet mit SiH_4 bei tiefen Temperaturen in Diäthyläther keine beständige Additionsverbindung.

Versuch 7

Zweck: Verhalten von SiH_4 gegenüber LiBH_4 in Diäthyläther bei 100°C .

Apparatur: Analog Versuch 1.

Einsatz: 11.4 mmol SiH_4 ,
8.0 mmol LiBH_4 ,
10 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 0.7$.

Durchführung: Die ätherische LiBH_4 -Lösung wurde in das Reaktionsgefäß eingefüllt, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen, SiH_4 zukondensiert, das Gefäß abgeschmolzen und 24 Stunden lang in einem Wasserbad auf 100°C erhitzt. Dabei bildeten sich 0.53 mmol H_2 . 10.85 mmol SiH_4 wurden unverändert zurückerhalten. 0.55 mmol SiH_4 (4.8%) hatten also reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : gebildetem H_2 betrug hiernach $0.55 : 0.53 = 1 : 0.96$.

Ergebnis: SiH_4 entwickelt bei der Reaktion mit LiBH_4 in Diäthyläther (100°C) in geringem Ausmass 1 Mol H_2 je Mol SiH_4 .

4) Einwirkung von SiH_4 auf Alkalihalogenide

Versuch 8

Zweck: Reaktion von SiH_4 mit NH_4F^9 .

Apparatur: Analog Versuch 1.

Einsatz: 6.25 mmol SiH_4 ,
10.0 mmol NH_4F (370.4 mg NH_4F von Merck, p.a.),
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{NH}_4\text{F} = 1 : 1.6$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde trockenes NH_4F eingefüllt, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen, SiH_4 einkondensiert, das Gefäß abgeschmolzen und 24 Stunden lang bei 20°C aufbewahrt. Dabei zerfiel das grobkristalline Ammoniumfluorid zu einem lockeren, weissen Pulver, gleichzeitig bildete sich ein in flüssiger Luft nicht kondensierbares Gas (Wasserstoff). Zur Vervollständigung der Reaktion wurden die Reaktionspartner noch weitere 18 Stunden lang auf 80°C erhitzt.

8.13 mmol H_2 hatten sich bei der Reaktion gebildet. Die übrigen flüchtigen Bestandteile (eine volumetrische Bestimmung ergab 9.58 mmol Gas) wurden aus einem Bad von -170°C fraktioniert destilliert. Der leichtflüchtigste Anteil bestand aus 4.21 mmol nicht umgesetztem SiH_4 . Die Menge des weniger flüchtigen Anteils wurde zu 5.37 mmol gefunden. Dieses Produkt wurde auf Grund seines

Schmelzpunktes von -77.5°C und einer Reihe von Tensionsmessungen zwischen -94°C und -44°C als Ammoniak identifiziert (der Schmelzpunkt von NH_3 beträgt nach der Literatur -77.7°C). Die titrimetrische Bestimmung ergab 5.13 mmol NH_3 .

Der weisse Rückstand, der nach Abdestillation der flüchtigen Bestandteile im Reaktionsgefäß zurückgeblieben war, war in Methanol unlöslich, bei Zugabe von Wasser löste er sich jedoch. Das Hydrolysat enthielt 5.9 mmol HF und 1.24 mmol Si (unvollständig, da Fluor nicht vollständig entfernt werden konnte).

Die Reaktion verlief somit sehr wahrscheinlich wie folgt: $6.25 - 4.21 = 2.04$ mmol SiH_4 reagierten mit NH_4F zu 8.13 mmol H_2 , 2.04 mmol SiF_4 und 8.16 mmol NH_3 : $\text{SiH}_4 + 4 \text{NH}_4\text{F} \longrightarrow \text{SiF}_4 + 4 \text{H}_2 + 4 \text{NH}_3$. Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : gebildetem H_2 betrug $2.04 : 8.13 = 1 : 3.99$.

0.92 mmol des gebildeten SiF_4 reagierten sofort mit noch vorhandenem NH_4F ($10.0 - 8.16 = 1.84$ mmol NH_4F) zu 0.92 mmol $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ weiter ($\text{SiF}_4 + 2 \text{NH}_4\text{F} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), während der Rest von 1.12 mmol des gebildeten SiF_4 mit 2.24 mmol NH_3 1.12 mmol $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ bildete. Demnach sollten noch $8.16 - 2.24 = 5.92$ mmol NH_3 übrig sein; gefunden wurden 5.37 mmol NH_3 .

Der Rückstand setzte sich also aus 0.92 mmol $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ und 1.12 mmol $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$ zusammen, die bei der Hydrolyse 5.92 mmol HF ergeben sollten; gefunden wurden 5.9 mmol HF. Zwischen dem gefundenen und berechneten HF-Wert besteht somit eine gute Übereinstimmung.

Ergebnis: SiH_4 reagiert mit Ammoniumfluorid zu Wasserstoff, Ammoniak und SiF_4 . SiF_4 bildet in Sekundärreaktionen mit überschüssigem NH_4F $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ und mit gebildetem NH_3 $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$.

Versuch 9

Zweck: Reaktion von SiH_4 mit NH_4Cl .

Apparatur: Analog Versuch 1.

Einsatz: 14.05 mmol SiH_4 ,
20.0 mmol NH_4Cl (1.07 g NH_4Cl p.a. von Merck),
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1.42$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 8. Die Reaktionspartner wurden 23 Stunden lang in einem Wasserbad auf 80 bis 100°C erhitzt. 14.03 mmol SiH_4 (99.8%) wurden unverändert zurückerhalten.

Ergebnis: SiH_4 reagiert bei 100°C nicht mit Ammoniumchlorid.

Versuch 10

Zweck: Reaktion von SiH_4 mit LiF .

Apparatur: Analog Versuch 1.

Einsatz: 7.0 mMol SiH_4 ,
14.0 mMol LiF (363 mg LiF p.a. von Merck),
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{LiF} = 1 : 2$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 8. Die Reaktionspartner wurden 48 Stunden lang bei 20°C aufbewahrt und 12 Stunden lang in einem Wasserbad auf 100°C erhitzt. 6.97 mMol SiH_4 (99.57%) wurden unverändert zurückerhalten.

Ergebnis: SiH_4 reagiert mit Lithiumfluorid nicht unter Bildung einer beständigen Additionsverbindung $\text{Li}_2[\text{F}_2\text{SiH}_4]$.

Versuch 11

Zweck: Reaktion von SiH_4 mit $\text{KF} \cdot \text{HF}$.

Apparatur: Analog Versuch 1

Einsatz: 6.98 mMol SiH_4 ,
14.0 mMol $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (84% des theoretischen HF -Gehaltes),
Molverhältnis $\text{SiH}_4 : \text{KF} \cdot \text{HF} = 1 : 2$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 8. Die Reaktionspartner wurden 7 Wochen lang bei 20°C aufbewahrt und 30 Stunden lang in einem Wasserbad auf 80 - 100°C erhitzt. 0.86 mMol H_2 hatten sich dabei gebildet. 6.72 mMol SiH_4 (96.28%) wurden unverändert zurückerhalten. 0.26 mMol SiH_4 (3.72%) hatten reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes SiH_4 : gebildetem H_2 betrug $0.26 : 0.86 = 3.31$.

Ergebnis: SiH_4 reagiert nur in sehr geringem Ausmass mit $\text{KF} \cdot \text{HF}$, wahrscheinlich gemäss $\text{SiH}_4 + n\text{HF} \longrightarrow \text{SiH}_{4-n}\text{F}_n + n\text{H}_2$ ($n = 3.3$).

IV. Reaktionen mit SiCl_4

Einwirkung von SiCl_4 auf LiBH_4

a) Reaktion von SiCl_4 und LiBH_4 ohne Lösungsmittel

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 bei 100°C .

Apparatur: Zur Reaktion diene die in Abb. 1 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 20.40 mmol SiCl_4 , tensionsrein,
21.62 mmol LiBH_4 ,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.1$.

Durchführung: Aus der ätherischen LiBH_4 -Lösung, die sich in dem Reaktionsgefäß befand, wurde das Lösungsmittel vollständig abdestilliert, zuletzt bei einer Reaktionstemperatur von 50°C . Anschliessend wurde SiCl_4 aus einem Messgefäß der HV-Apparatur einkondensiert, das Reaktionsgefäß abgeschmolzen und 20 Stunden lang in einem Wasserbad auf 100°C erhitzt.

2.59 mmol H_2 hatten sich dabei gebildet. Aus einem Bad von -125°C wurden 4.56 mmol eines Gemisches aus SiH_4 und $(\text{BH}_3)_2$ destilliert, Destillat I.

Destillat I bestand aus 2.0 mmol SiH_4 (9.8%) und 2.56 mmol $(\text{BH}_3)_2$. Der restliche Teil der flüchtigen Produkte, Destillat II, hatte eine 0° -Tension von 79 mm, die 0° -Tension von reinem SiCl_4 beträgt 78-79 mm. Destillat II ergab bei der Zersetzung mit methanolischer Kalilauge 4.04 mmol H_2 . Die zersetzte Lösung enthielt 73.5 mmol Cl. Bor und Silicium wurden nicht bestimmt.

Destillat II bestand somit aus $73.5 : 4 = 18.38$ mmol nicht umgesetztem SiCl_4 und geringen Mengen höherer Borwasserstoffe. In Reaktion getreten waren also $20.40 - 18.38 = 2.02$ mmol SiCl_4 ; entsprechend 9.8%.

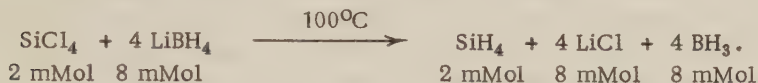
Der weisse Rückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 53.97 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 13.52 mmol LiOH und 8.1 mmol Cl.

Der Rückstand bestand somit aus 13.52 mmol unverbrauchtem LiBH_4 und 8.1 mmol gebildetem LiCl , das entspricht $8.1 : 4 = 2.03$ mmol umgesetztem SiCl_4 .

Das Molverhältnis umgesetztes SiCl_4 : umgesetztem LiBH_4 betrug somit $2.03 : 8.1 = 1 : 4$.

Bilanz: gefunden 86.55 mMol H = 100.0%,
81.6 mMol Cl = 100.0%,
21.62 mMol Li = 100.0%.

Ergebnis: SiCl_4 reagierte bei 100°C in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit LiBH_4 in einem Ausmass von 9.8% zu SiH_4 , LiCl und BH_3 :



Das entstandene Diboran $(\text{BH}_3)_2$ setzte sich zum Teil unter Bildung von 2.59 mMol H_2 zu höheren Borwasserstoffen um.

b) Reaktion von SiCl_4 und LiBH_4 in Diäthyläther bei 0°C

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von SiCl_4 mit einer ätherischen LiBH_4 -Lösung bei 0°C.

Apparatur: Das Reaktionsgefäss bestand aus der in Abb. 4 beschriebenen Anordnung.

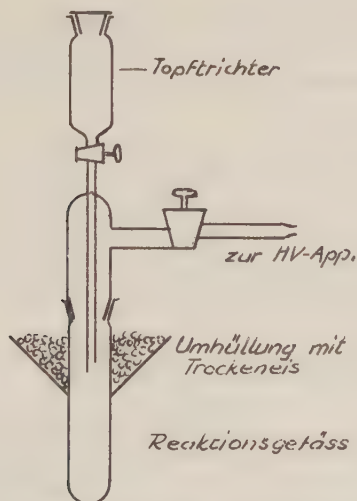


Abb. 4 Reaktionsgefäss mit Tieftemperatur-Rückflusskühler

Einsatz: 3.95 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
6.8 mMol LiBH_4 ,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.72$.

Durchführung: In das leere Reaktionsgefäß wurde SiCl_4 einkondensiert und 5 ml Äther zugegeben. Die so hergestellte ätherische SiCl_4 -Lösung wurde auf 0°C erwärmt und die ätherische LiBH_4 -Lösung schnell zugetropft. Im Tropfrohr auskristallisiertes LiBH_4 wurde mit 20 ml Äther in die Reaktionslösung gewaschen. Die Reaktion verlief unter Aufsieden des Äthers, dabei schied sich sofort LiCl ab. Die Reaktionslösung wurde nach der Umsetzung noch einige Zeit lang bei 20°C gehalten.

0.96 mMol H_2 hatten sich während der Reaktion gebildet.

Die flüchtigen Bestandteile wurden durch Bäder von -78°C , -135°C und -196°C fraktioniert kondensiert. Das leichtflüchtigste Destillat, Destillat I (-196°C), bestand aus 3.42 mMol einer Mischung aus SiH_4 und $(\text{BH}_3)_2$ (volumetrische Bestimmung). Destillat I ergab bei der Zersetzung mit methanolischer Kalilauge 17.24 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 4.5 mMol B (66.2%) und 0.75 mMol Si (unvollständig).

Destillat I bestand danach aus $4.5 : 2 = 2.25$ mMol $(\text{BH}_3)_2$ (66.2%) und $3.42 - 2.25 = 1.17$ mMol SiH_4 (29.6%).

Destillat II (-78° und -135°C), das alle übrigen flüchtigen Bestandteile einschliesslich Äther umfasste, hatte eine 0° -Tension von 215 mm (reiner Diäthyläther hat eine 0° -Tension von 183 mm). Destillat II ergab bei der Zersetzung mit Methanol 6.25 mMol H_2 .

Das Solvolysat enthielt 8.9 mMol HCl , 1.9 mMol B (27.9%) und 2.35 mMol Si (59.5%). Das Molverhältnis $\text{Si} : \text{B} : \text{Cl} : \text{H}$ betrug $2.35 : 1.9 : 8.9 : 6.25$.

$6.25 + 8.9 = 15.15$ Cl- und H-Bindungen verteilten sich somit auf $3 \cdot 1.9 + 4 \cdot 2.35 = 15.1$ Si- und B-Bindungen. In welcher Weise diese Bindungen verteilt sind, kann schwer entschieden werden.

Destillat II bestand demnach aus einer Mischung verschiedener Chlorsilane mit Borchlorid bzw. teilhydrierten Borchloriden und Äther.

Der weisse Rückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.18 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.4 mMol B, 0.38 mMol Si (9.6%) und 6.9 mMol Cl-gesamt, davon lagen 6.7 mMol als LiCl und 0.2 mMol als HCl vor.

Der Rückstand bestand aus LiCl neben einer geringen Menge einer nichtflüchtigen Si-Verbindung (wahrscheinlich $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$; vgl. Versuch 15).

<u>Bilanz:</u> gefunden	26.59 mmol H	=	97.8%,
	6.7 mmol Li	=	98.5%,
	15.8 mmol Cl	=	100.0%,
	6.8 mmol B	=	100.0%,
	3.9 mmol Si	=	98.7%.

Ergebnis: SiCl_4 reagierte in Diäthyläther bei 0°C mit LiBH_4 zu SiH_4 (29.6% des Si), Chlorsilanen (59.5% des Si), $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (9.6% des Si, (5.9% des B), H_2 , $(\text{BH}_3)_2$ (66.2% des B), Chlorborane (27.9% des B) und LiCl .

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der folgenden Versuche ergibt sich für die Reaktion folgendes Bild: Die 6.8 mmol LiBH_4 bildeten mit 3.4 mmol SiCl_4 3.4 mmol der Verbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, so dass $3.95 - 3.4 = 0.55$ mmol SiCl_4 unverändert zurückblieben. Von den 3.4 mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ zerfielen bei der Reaktionstemperatur von 0°C 0.96 mmol gemäss $0.96 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 0.96 \text{ LiCl} + 0.96 \text{ BH}_3 + 0.96 \text{ H}_2 + 0.96 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (bei der Reaktion wurden 0.96 mmol H_2 entwickelt). Der Rest von $3.4 - 0.96 = 2.44$ mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ zersetzte sich nach $2.44 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 4.88 \text{ BH}_3 + 4.88 \text{ LiCl} + 2.44 \text{ H}_2\text{SiCl}_2$, wobei sich das H_2SiCl_2 gemäss $2.44 \text{ H}_2\text{SiCl}_2 \rightarrow 1.22 \text{ SiCl}_4 + 1.22 \text{ mmol SiH}_4$ (gefunden: 1.17 mmol SiH_4) disproportionierte. Von den gebildeten 0.96 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ zerfielen $0.96 - 0.4 = 0.56$ mmol (der feste Rückstand der Reaktion enthielt nur noch 0.4 mmol B und 0.4 mmol Si) gemäss $0.56 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow 0.56 \text{ LiCl} + 0.28 \text{ BH}_3 + 0.28 \text{ BH}_3\text{Si}_2\text{Cl}_4$. Die Gesamtreaktion verlief damit gemäss $6.8 \text{ LiBH}_4 + 3.95 \text{ SiCl}_4 \rightarrow 6.4 \text{ LiCl} + 6.12 \text{ BH}_3 + 0.96 \text{ H}_2 + 1.22 \text{ SiH}_4 + 1.77 \text{ SiCl}_4 + 0.28 \text{ BH}_3\text{Si}_2\text{Cl}_4 + 0.4 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$. Hiernach sollten sich an flüchtigen Produkten bilden: 0.96 mmol H_2 (gef. 0.96 mmol), 1.22 mmol SiH_4 (gef. 1.17 mmol), 6.12 mmol $\text{BH}_3 + 1.77 \text{ mmol SiCl}_4 + 0.28 \text{ BH}_3\text{Si}_2\text{Cl}_4$ (gef. 4.5 mmol BH_3 als $(\text{BH}_3)_2$, der Rest von $6.12 - 4.5 = 1.62$ mmol BH_3 fand sich zusammen mit 1.77 mmol SiCl_4 - gegebenenfalls als Chlorsilane und -borane - und $0.28 \text{ BH}_3\text{Si}_2\text{Cl}_4$ im ätherischen Destillat, das nach der Analyse 1.9 mmol B, 2.35 mmol Si und 8.9 mmol Cl enthielt und bei der Zersetzung mit Methanol 6.25 mmol H_2 entwickelte; ber. 1.9 mmol B, 2.33 mmol Si, 8.2 mmol Cl, 5.70 mmol H_2).

c) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen

Versuch 14

Zweck: Ermittlung des Molverhältnisses der Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Analog Versuch 3.

Einsatz: 8.13 mmol SiCl_4 , tensionsrein,

7.4 mmol LiBH_4 ,

8 ml Äther,

Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 0.91$.

Durchführung: Die ätherische LiBH_4 -Lösung wurde in das Reaktionsgefäß eingefüllt, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen, SiCl_4 aus einem Messgefäß der HV-Apparatur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs einkondensiert und dann vorsichtig zur eingefrorenen LiBH_4 -Lösung geschmolzen. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäß in ein Bad von -110°C gestellt und dieses langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-110°C	5 mm	die geschmolzene Lösung enthält einen voluminösen, schleimigen Niederschlag.
30	-108°C	7 mm	
55	-93°C	35 mm	Beginn einer H_2 -Entwicklung.
57	-92°C	65 mm	Niederschlag löst sich unter H_2 -Entw.
59	-90°C	82 mm	" " " " "
70	-88°C	99 mm	H_2 -Entwicklung lässt nach.
90	-70°C	137 mm	Eine klare Lösung hat sich gebildet.

Der ursprünglich gebildete Niederschlag ($\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$; s. unten) war unter H_2 -Entwicklung vollständig in Lösung gegangen. Über dem Flüssigkeitsspiegel hatte sich an der Wand des Reaktionsgefäßes eine geringe Menge einer glasigen Substanz abgeschieden.

4.1 mMol H_2 hatten sich während der Umsetzung gebildet, also rund 1 Mol H_2 pro Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$; die H_2 -Bildung stieg während der nachfolgenden Abdestillation der flüchtigen Produkte noch weiter auf 4.49 mMol H_2 .

Die flüchtigen Bestandteile wurden zwischen -70° und $+20^\circ\text{C}$ Badtemperatur abdestilliert. Das Destillat ergab bei der Zersetzung mit Methanol 16.74 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 5.1 mMol B, 18.72 mMol Cl und 4.88 mMol Si (60.0%).

Das Destillat bestand danach neben Äther aus 5.1 mMol BH_3 , 4.4 mMol SiCl_4 und etwa 0.5 mMol Chlorsilanen (" H_2SiCl_2 ").

Das Verhältnis umgesetztes SiCl_4 : eingesetztem LiBH_4 betrug somit $3.7 (= 8.13 - 4.4) : 7.4 = 1 : 2.0$, entsprechend der Primärbildung einer Komplexverbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$.

Der zunächst weisse Rückstand färbte sich bei Zimmertemperatur im Laufe von 2 Tagen gelb, er gab dabei noch etwas $(\text{BH}_3)_2$ ab. In frischem Äther löste sich der Rückstand jetzt nicht mehr. In Methanol löste er sich unter Entwicklung von 1.76 mMol H_2 vollständig klar. Die zersetzte Lösung enthielt 1.4 mMol B,

3.0 mMol Si (36.9%) und 13.8 mMol Cl-gesamt, davon lagen 6.4 mMol als HCl und 7.4 mMol als LiCl vor.

Das Molverhältnis Si : B : Cl (hydrolysierbar)
 betrug demnach 3.0 : 1.4 : 6.4
 oder 1.0 : 0.47 : 2.13.

Der Rückstand bestand somit aus 7.4 mMol LiCl und einer SiCl₂-haltigen Verbindung (3.0 mMol SiCl₂), die noch 1.4 mMol einer BH-Verbindung enthielt (wohl Li[H₃BSi₂Cl₅]; vgl. Versuch 17).

Bilanz: gefunden 27.48 mMol H = 92.8%,
 32.52 mMol Cl = 100.0%,
 7.4 mMol Li = 100.0%,
 6.5 mMol B = 87.8%,
 7.88 mMol Si = 96.9%.

Ergebnis:

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der folgenden Versuche ergibt sich für die Reaktion folgendes Bild: Die 7.4 mMol LiBH₄ bildeten mit 3.7 mMol SiCl₄ in Äther bei -110°C 3.7 mMol einer ätherunlöslichen Verbindung Li₂[(BH₄)₂SiCl₄], so dass 8.1 - 3.7 = 4.4 mMol SiCl₄ unverändert zurückblieben. Von den 3.7 mMol Li₂[(BH₄)₂SiCl₄] zerfielen beim Erwärmen bis auf +20°C 0.5 mMol gemäss 0.5 Li₂[(BH₄)₂SiCl₄] → 1.0 LiCl + 1.0 BH₃ + 0.5 H₂SiCl₂, so dass die abdestillierten flüchtigen Produkte 4.9 mMol Si (4.4 mMol SiCl₄ + 0.5 mMol H₂SiCl₂) enthielten. Der Rest von 3.7 - 0.5 = 3.2 mMol Li₂[(BH₄)₂SiCl₄] ergab gemäss 3.2 Li₂[(BH₄)₂SiCl₄] → 3.2 H₂ + 3.2 BH₃ + 3.2 LiCl + 3.2 Li[H₃BSiCl₃] eine Verbindung Li[H₃BSiCl₃] (3.2 mMol), die nach 3.2 Li[H₃BSiCl₃] → → 1.6 LiCl + 1.6 BH₃ + 1.6 Li[H₃BSi₂Cl₅] weiter zerfiel. Damit lautete die Gesamtgleichung: 7.4 LiBH₄ + 8.1 SiCl₄ → 3.2 H₂ + 5.8 BH₃ + 5.8 LiCl + 4.4 SiCl₄ + 0.5 H₂SiCl₂ + 1.6 Li[H₃BSi₂Cl₅]. Nimmt man weiter an, dass von den so gebildeten 5.8 mMol BH₃ 0.7 mMol unter H₂-Abspaltung in höhere Borwasserstoffe (z.B. gemäss 0.7 BH₃ → 0.7 BH + 0.7 H₂ in (BH)_x) übergingen (das flüchtige Destillat enthielt nur 5.1 mMol B), so ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten. Im flüchtigen Destillat mussten sich befinden: 5.1 mMol BH₃ + 4.4 mMol SiCl₄ + 0.5 mMol H₂SiCl₂, entsprechend 5.1 mMol B (gef. 5.1), 4.9 mMol Si (gef. 4.9), 18.6 mMol Cl (gef. 18.7), 16.3 mMol H (gef. 16.7 mMol). Der feste Rückstand musste enthalten: 5.8 mMol LiCl + 1.6 mMol Li[H₃BSi₂Cl₅], entsprechend 7.4 mMol Li (gef. 7.4), 13.8 mMol Cl (gef. 13.8), 1.6 mMol B (gef. 1.4), 3.2 mMol Si (gef. 3.0), 4.8 mMol H (gef. 1.8; der Wasserstoff wurde nicht quantitativ erfasst, wie die Differenz bei der Gesamtbilanz zeigt). Für die bei der Reaktion entwickelte H₂-Menge errechnet sich ein Wert von 3.9 mMol (gef. 4.1 mMol, die sich später auf 4.5 mMol erhöhten).

Versuch 15

Zweck: Darstellung einer ätherischen Lösung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$

Apparatur: Zur Reaktion diene zunächst die in Abb. 3 beschriebene Anordnung, später wurde diese durch ein Filtriergerät nach Abb. 1 ersetzt.

Einsatz: 4.7 mmol SiCl_4 , tensionsrein,
8.45 mmol LiBH_4 ,
35 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.8$.

Durchführung: Die sehr verdünnte LiBH_4 -Lösung wurde in dem Reaktionsgefäss eingefroren und dann langsam auf -110°C erwärmt. Das zunächst rein weiss auskristallisierte LiBH_4 löste sich in kurzer Zeit vollständig auf. Die Lösung wurde erneut eingefroren, und SiCl_4 aus einem Messgefäss der HV-Apparatur einkondensiert, vorsichtig zum eingefrorenen LiBH_4 geschmolzen und in einem Kältebad langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-112°C	5 mm	weisser Niederschlag vorhanden.
45	-102°C	7 mm	Niederschlag löst sich in längerem Zeitraum nicht in Äther, ist demnach kein LiBH_4 , sondern $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$.
55	-91°C	9 mm	Niederschlag setzt sich etwas ab.
60	-87°C	12 mm	
105	-84°C	29 mm	Niederschlag löst sich unter H_2 -Entw.
165	-70°C	100 mm	Lösung ist vollständig klar.

Die Lösung wurde eingefroren, 3.67 mmol H_2 waren entstanden.

Das bis zu diesem Zeitpunkt gebildete $(\text{BH}_3)_2$ wurde bei einer Badtemperatur von -90°C abdestilliert, Destillat I. Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 11.46 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 3.6 mmol B und 0.2 mmol Cl.

Destillat I bestand also aus 3.6 mmol BH_3 und Spuren von Chlorsilanen (z.B. 0.2 mmol H_3SiCl).

Das Molverhältnis gebildetes BH_3 : entstandenem H_2 betrug $3.6 : 3.67 = 1 : 1.02$, entsprechend einem Zerfall von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ gemäss $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \longrightarrow \text{H}_2 + \text{BH}_3 + \text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$.

Die klare, ätherische Lösung der Reaktionspartner wurde weiter erwärmt.

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-70°C	6 mm	Lösung ist vollständig klar.
15	-63°C	10 mm	" " " "
20	-56°C	15 mm	Lösung trübt sich.
55	-52°C	21 mm	weisser, kristalliner Niederschlag setzt sich ab (LiCl).
200	-38°C	37 mm	kristalliner Niederschlag vorhanden.

Das Reaktionsgefäß wurde wieder eingefroren, und weitere 0.31 mMol H_2 abgepumpt. Insgesamt hatten sich jetzt $3.67 + 0.31 = 3.98$ mMol H_2 bei der Reaktion von $SiCl_4$ mit $LiBH_4$ gebildet, entsprechend rund 1 Mol H_2 pro Mol $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$.

Die eingefrorene Reaktionsmischung wurde langsam wieder erwärmt, um festzustellen, ob der kristalline Niederschlag beim Abkühlen in Lösung gegangen war.

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-95°C	1 mm	klare Lösung über kristallinem Niederschlag
60	-90°C	2 mm	" " " " "
70	-80°C	2 mm	" " " " "
80	-70°C	5 mm	der Niederschlag bleibt beim Abkühlen zwischen -95 und -70°C ungelöst.
130	-35°C	38 mm	
140	-29°C	50 mm	
230	-14°C	98 mm	
270	0°C	192 mm	0°-Tension von Äther beträgt 183 mm.

Die Reaktionspartner wurden eingefroren, unter Stickstoff an das Filtriergerät (Abb. 1) angeschlossen, evakuiert, auf 0°C erwärmt und zwischen 0°C und 20°C die klare Ätherlösung von dem kristallinen Niederschlag abfiltriert.

Der kristalline Niederschlag im Filtriergerät ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.53 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.3 mMol B, 5.8 mMol Cl-ge-samt, davon waren 0.65 mMol HCl und 5.15 mMol LiCl.

Der Niederschlag bestand somit zur Hauptsache aus LiCl. Die aufgefundene Menge (5.15 mMol) entsprach mehr als 1 Mol LiCl je Mol $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$.

Der Rest bestand offensichtlich (vgl. unter "Ergebnis") aus H_3BSiCl_2 (0.3 mmol).

Das klare Ätherfiltrat wurde im Vakuum zwischen -60°C und -30°C Badtemperatur eingengt. Bei -30°C blieb ein flüssiges Ätherat zurück ($\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \cdot 3 \text{R}_2\text{O}$; s. unten und Versuch 17).

Der abdestillierte Äther, Destillat II, enthielt 0.66 mmol B und 2.6 mmol Cl, wohl in Form von 0.66 mmol BH_3 , 0.5 mmol SiCl_4 ($\approx \text{SiCl}_4$ -Überschuss) und Spuren von Chlorsilanen.

Das wasserklare, flüssige Ätherat ergab bei der Zersetzung mit Methanol 11.55 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 3.1 mmol B, 3.3 mmol Si und 10.1 mmol Cl-gesamt, davon waren 6.8 mmol HCl und 3.3 mmol LiCl .

Das Molverhältnis	Li	:	H	:	B	:	Si	:	Cl-ges.	:	Cl-hydrol.
betrug hiernach	3.3	:	11.55	:	3.1	:	3.3	:	10.1	:	6.8
oder	1.0	:	3.5	:	0.94	:	1.0	:	3.06	:	2.06

Nach der ausgeführten Verhältnisanalyse enthielt das Ätherat 3.3 mmol einer Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, das ist eine Ausbeute von 70.2%. Der etwas zuviel gefundene Wasserstoff stammte von der Si-B-Bindung, die von salzsaurem Methanol doch etwas angegriffen wird.

Bilanz: gefunden

32.5 mmol H	=	96.2 %
8.45 mmol Li	=	100.0 %
18.7 mmol Cl	=	100.0 %
7.66 mmol B	=	90.65 %

Silicium wurde nicht quantitativ erfasst.

Ergebnis:

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der folgenden Versuche ergibt sich für die Reaktion folgendes Bild: Die 8.4 mmol LiBH_4 bildeten mit 4.2 mmol SiCl_4 in Äther bei -110°C 4.2 mmol der ätherunlöslichen Komplexverbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, so dass $4.7 - 4.2 = 0.5$ mmol SiCl_4 unverändert zurückblieben. Von den 4.2 mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ zerfielen beim Erwärmen bis auf -40°C 4.0 mmol gemäss $4.0 \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 4.0 \text{LiCl} + 4.0 \text{H}_2 + 4.0 \text{BH}_3 + 4.0 \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (es entwickelten sich 4.0 mmol H_2 ; davon bis -70°C 3.7 mmol H_2 neben 3.6 mmol BH_3). Der Rest von 0.2 mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ ergab nach $0.2 \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 0.4 \text{LiCl} + 0.4 \text{BH}_3 + 0.2 \text{H}_2\text{SiCl}_2$ geringe Mengen von Chlorsilan. Die nach dem Erwärmen auf $+20^\circ\text{C}$ insgesamt ausgefallene LiCl -Menge betrug 5.1 mmol, woraus hervorgeht, dass $5.1 - 4.0 - 0.4 = 0.7$ mmol von den insgesamt gebildeten 4.0 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ unter weiterer Abspaltung von LiCl zerfielen, etwa gemäss $0.7 \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow 0.7 \text{LiCl} + 0.7 \text{H}_3\text{BSiCl}_2$. Für die Gesamtreaktion ergibt sich damit die Gleichung $8.4 \text{LiBH}_4 + 4.7 \text{SiCl}_4 \rightarrow 5.1 \text{LiCl} + 4.0 \text{H}_2 + 4.4 \text{BH}_3 + 0.7 \text{BH}_3\text{SiCl}_2 + 0.5 \text{SiCl}_4 + 0.2 \text{H}_2\text{SiCl}_2 + 3.3 \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$. Die Übereinstimmung zwischen

berechneten und gefundenen Werten ist gut. Insgesamt sollten sich 5.1 mmol LiCl (gef. 5.1), 3.3 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (gef. 3.3) und 4.0 mmol H_2 (gef. 4.0) bilden. Die berechneten 4.4 mmol BH_3 , 0.5 mmol SiCl_4 und 0.2 mmol H_2SiCl_2 (möglicherweise in Form von Komproportionierungsprodukten wurden im Destillat I (3.6 mmol B, 0.2 mmol Cl) und Destillat II (0.7 mmol B, 2.6 mmol Cl) aufgefunden (ber. insgesamt: 4.4 mmol B und 2.4 mmol Cl; gef. insgesamt: 4.3 mmol B und 2.8 mmol Cl). Das offensichtlich in Äther schwerlösliche H_3BSiCl_2 (wohl als Ätherat; vgl. Versuch 19) fand sich als Beimengung beim abfiltrierten LiCl.

Versuch 16

Zweck: Isolierung der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$

Apparatur: Zur Reaktion diente das in Abb. 1 beschriebene Filtriergerät, zum Auffangen des Filtrats wurde ein kleines Wiege- und Zersetzungs-Gefäß nach Abb. 5 benützt.

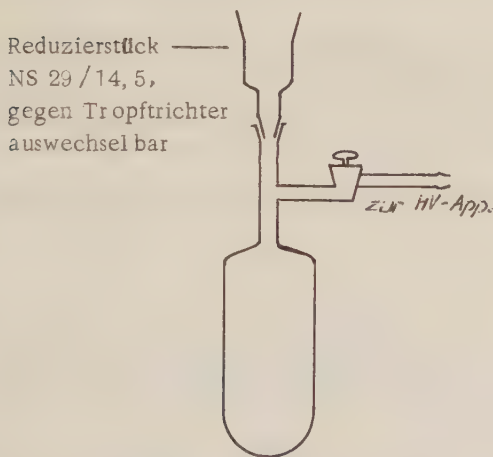


Abb. 5 Wiege- und Zersetzungs-Gefäß

Einsatz: 3.91 mmol SiCl_4 , tensionsrein,
8.1 mmol LiBH_4 ,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2.07$.

Durchführung: Zu der in Falle A des Filtriergeräts befindlichen LiBH_4 -Lösung wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur SiCl_4 kondensiert, dasselbe vorsichtig zur eingefrorenen LiBH_4 -Lösung hingeschmolzen und das Reaktionsgemisch langsam erwärmt.

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-105°C	3 mm	die Ätherlösung schmilzt.
25	-105°C	3 mm	Voluminöser Niederschlag ($\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$) vorhanden.
45	-80°C	6 mm	$\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ löst sich unter H_2 - Entwicklung.
70	-65°C	77 mm	vollständig klare Lösung ($\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$) vorhanden.

Die Reaktionspartner wurden eingefroren, 3.54 mMol H_2 hatten sich gebildet. Das entstandene $(\text{BH}_3)_2$ wurde zusammen mit etwas Äther zwischen -90°C und -70°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat I.

Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 8.35 mMol H_2 (unvollständig). Das Hydrolysat enthielt 3.65 mMol B, 0.21 mMol Si und 0.45 mMol Cl.

Destillat I bestand somit aus 3.65 mMol BH_3 , 0.21 mMol Chlorsilan (H_2SiCl_2) und etwas Äther.

Das Molverhältnis gebildeter H_2 : gebildetem BH_3 : verbrauchtem SiCl_4 betrug hiernach $3.54 : 3.65 : 3.7 (= 3.91 - 0.21) = 0.97 : 1.0 : 1.01$, entsprechend einem Zerfall der Verbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ nach $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \longrightarrow \text{H}_2 + \text{BH}_3 + \text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$.

Die Lösung der Reaktionspartner blieb bei weiterem Erwärmen bis etwa -55°C klar, danach schied sich LiCl ab. Die ätherische Lösung ($\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$) wurde bei 20°C in das Wiegegefäß filtriert.

Der weisse Rückstand, der im Filtriergerät verblieb, ergab bei der Zersetzung mit Methanol eine geringe Menge Wasserstoff, die nicht gemessen wurde. Das Hydrolysat enthielt 0.1 mMol B, 0.1 mMol Si und 5.1 mMol Cl-gesamt, davon waren 0.2 mMol HCl und 4.9 mMol LiCl .

Der Rückstand bestand somit zur Hauptsache aus LiCl (4.9 mMol, entsprechend mehr als 1 Mol LiCl je Mol $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$). Der Rest war möglicherweise H_3BSiCl_2 (0.1 mMol).

Vom klaren Filtrat in der Wiegefalle wurde zwischen -70°C und -30°C Badtemperatur der Äther abdestilliert, Destillat II. Es bildete sich zunächst wieder (vgl. S. 46) ein flüssiges Ätherat, aus dem sich nach weiteren 3 Stunden Destillationsdauer ein kristallines Produkt abschied. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis neben dem kristallinen Produkt kein flüssiger Anteil mehr sichtbar war.

Destillat II enthielt 0.8 mMol B, 0.4 mMol Si und 0.8 mMol Cl.

Die Wiegefalle, in der sich nach Abdestillieren alles Flüchtigen das kristalline Produkt befand, wurde in geschlossenem Zustand von der Apparatur genommen, auf 25°C erwärmt und gewogen. Dabei verflüssigte sich das kristalline Produkt zu einer weisslichen Masse, die halbflüssige Substanz gaste etwas (BH₃)₂-Bildung), Wasserstoff entstand dabei nicht. Das Produkt wurde mit Methanol zersetzt, der gebildete Wasserstoff getöplert, die zersetzte Lösung analysiert, die Wiegefalle getrocknet, evakuiert und zurückgewogen. Die Einwaage an Produkt betrug 1.1548 g. Folgende Analysenwerte wurden erhalten:

10.40 mMol H ₂	= 10.48 mg,
3.05 mMol Si	= 85.67 mg,
3.10 mMol B	= 33.54 mg,
9.30 mMol Cl-gesamt, davon waren 6.1 mMol	= 329.75 mg,
HCl und 3.2 mMol LiCl	
3.20 mMol Li	= 22.21 mg,
Gesamtgewicht der analysierten Elemente	= 481.65 mg.

Die Einwaage betrug 1154.80 mg.

Das Gesamtgewicht der analysierten Elemente beträgt 481.65 mg.

Die Differenz von 673.15 mg ergibt den Gehalt an Diäthyläther, das sind 9.08 mMol Diäthyläther.

Das Molverhältnis der Einzelbestandteile beträgt somit:

Li	:	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	Diäthyläther
3.2	:	10.4	:	3.1	:	3.05	:	9.3	:	9.08
1.03	:	3.35	:	1.01	:	0.98	:	3.0	:	2.93.

Die Bruttozusammensetzung der isolierten Verbindung war somit Li[H₃BSiCl₃] · 3(C₂H₅)₂O (3.1 mMol). Die Verbindung hat das Molekulargewicht von 377.617. 3.1 mMol davon wiegen 1170.6 mg, damit besteht eine gute Übereinstimmung zu der Einwaage von 1154.8 mg. Die Ausbeute an dem isolierten Produkt betrug 79.3%. Der etwas zuviel gefundene Wasserstoff entstammt der teilweisen Hydrolyse der B-Si-Bindung.

<u>Bilanz:</u> gefunden	25.83 mMol H	= 80.5%,
	7.65 mMol B	= 94.4%,
	3.76 mMol Si	= 96.2%,
	15.65 mMol Cl	= 100.0%,
	8.10 mMol Li	= 100.0%.

Ergebnis:

3.9 mmol SiCl_4 setzten sich mit 7.8 mmol LiBH_4 bei -105°C in Äther zu $3.9 \text{ mmol Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ um. Von diesen 3.9 mmol zersetzten sich beim Erwärmen auf -65°C , dann auf $+20^\circ\text{C}$ 3.3 mmol gemäss $3.3 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \longrightarrow 3.3 \text{ LiCl} + 3.3 \text{ H}_2 + 3.3 \text{ BH}_3 + 3.3 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, während $3.9 - 3.3 = 0.6 \text{ mmol}$ gemäss $0.6 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \longrightarrow 1.2 \text{ LiCl} + 1.2 \text{ BH}_3 + 0.6 \text{ H}_2\text{SiCl}_2$ zerfielen. Die Gesamtreaktion verlief damit nach der Gleichung $7.8 \text{ LiBH}_4 + 3.9 \text{ SiCl}_4 \longrightarrow 4.5 \text{ LiCl} + 3.3 \text{ H}_2 + 4.5 \text{ BH}_3 + 0.6 \text{ H}_2\text{SiCl}_2 + 3.3 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$. Gefunden wurden 4.9 mmol LiCl , 3.5 mmol H_2 , 4.5 mmol BH_3 , 0.6 mmol H_2SiCl_2 und 3.1 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$. Das Mehr an LiCl erklärt sich durch Reaktion aus überschüssigem LiBH_4 (0.3 mmol) mit dem Chlorsilan (Bildung von 0.3 mmol LiCl) und aus einer geringfügigen Zersetzung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ in LiCl und H_3BSiCl_2 ($\sim 0.1 \text{ mmol}$), wodurch sich zugleich die etwas geringere Menge an gefundenem $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ erklärt. Die ätherlösliche Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ liess sich aus der ätherischen Lösung durch Abdampfen des Äthers bei -30°C als Triätherat $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \cdot 3 \text{ R}_2\text{O}$ isolieren, welches bei -30°C fest ist und sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verflüssigt.

Versuch 17

- Zweck: a) Umsetzung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 bei tiefen Temperaturen
b) Ermittlung der Spaltprodukte von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ beim Erwärmen auf 20°C .

Apparatur: Zur Reaktion diente das in Abb. 1 beschriebene Filtriergerät.

Einsatz: 9.75 mmol SiCl_4 , tensionsrein,
19.20 mmol LiBH_4 ,
23 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.97$.

Durchführung: Zu der in Falle A des Filtriergeräts befindlichen ätherischen LiBH_4 -Lösung wurde SiCl_4 aus einem Messgefäss der HV-Apparatur kondensiert, vorsichtig zur eingefrorenen LiBH_4 -Lösung geschmolzen und mit einem Kältebad von -140°C umhüllt. Zwischen -140°C und -117°C Badtemperatur konnte keine Veränderung der Reaktionspartner festgestellt werden. Ab etwa -116°C verflüssigte sich der Äther, gleichzeitig bildete sich ein weisser, voluminöser Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, und die ersten Spuren Wasserstoff konnten abgepumpt werden. Bis zu einer Badtemperatur von -105°C liessen sich keine flüchtigen Produkte abdestillieren. Ab -99°C sammelte sich etwas Destillat in der Vorlage. Der bis zu diesem Zeitpunkt abgepumpte Wasserstoff betrug 0.143 mmol.

Innerhalb von 1.5 Stunden wurden bei einer Badtemperatur von -90°C alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, Destillat I. Der bis dahin gebildete Wasserstoff betrug 0.766 mMol.

Destillat I enthielt 0.53 mMol H, 0.2 mMol B und 0.55 mMol Cl. Destillat I, das in einer Menge von ungefähr 1 ml anfiel, bestand somit aus Äther neben einer geringen Menge BH_3 (0.2 mMol) und Chlorsilan. Unterhalb von -90°C ist das zunächst gebildete Additionsprodukt $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ also weitgehend beständig.

Die Reaktionspartner wurden langsam weitererwärmt. Ab etwa -87°C wurde die Wasserstoffentwicklung stürmisch, dabei löste sich der Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ vollständig auf. Die entstandene klare Ätherlösung von $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ bzw. von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ + in Lösung gehaltenem LiCl wurde bis -74°C erwärmt. Der bis zu dieser Temperatur insgesamt gebildete Wasserstoff betrug 9.02 mMol, entsprechend 1 Mol H_2 pro Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$.

Die zwischen -90°C und -74°C abdestillierten Produkte, Destillat II, ergaben mit Methanol 28.06 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 8.6 mMol B und 1.0 mMol Cl.

Destillat II bestand somit aus 8.6 mMol BH_3 , etwas Chlorsilanen und Äther.

Bis zu der Badtemperatur von -74°C entstanden 9.02 mMol H_2 , gleichzeitig bildeten sich 8.8 mMol BH_3 . Das Molverhältnis

gebildeter H_2 : gebildeten BH_3 : eingesetztem LiBH_4 : eingesetztem SiCl_4

ist 9.02 : 8.8 : 19.2 : 9.75

oder 1.0 : 0.98 : 2.13 : 1.08.

1 Mol SiCl_4 reagierte also mit 2 Mol LiBH_4 zu 1 Mol H_2 und 1 Mol BH_3 , entsprechend einer Gleichung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow \text{H}_2 + \text{BH}_3 + \text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$.

Nach weiteren 2 Stunden Destillation zwischen -74°C und -59°C Badtemperatur, Destillat III, hatte sich ein kristalliner Rückstand gebildet, gleichzeitig waren noch 0.24 mMol H_2 gebildet worden.

Destillat III ergab mit Methanol 2.5 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.95 mMol B und 2.6 mMol Cl.

Destillat III bestand somit hauptsächlich aus Äther neben 0.95 mMol BH_3 und $2.6 : 4 = 0.65$ mMol nicht umgesetztem SiCl_4 .

Das Molverhältnis gebild. H_2 : gebild. BH_3 : LiBH_4 : umges. SiCl_4

betrug jetzt 9.26 : 9.94 : 19.2 : 9.1

oder 1.0 : 1.08 : 2.07 : 0.98

1 Mol SiCl_4 reagierte fast genau mit 2 Mol LiBH_4 zu 1 Mol H_2 und 1 Mol BH_3 , entsprechend einer Reaktion $2 \text{LiBH}_4 + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow \text{H}_2 + \text{BH}_3 + \text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$.

Aus dem kristallinen Rückstand wurden innerhalb von weiteren 2 Stunden zwischen -59°C und -30°C Badtemperatur noch etwas an flüchtigen Produkten entzogen, Destillat IV. Der Rückstand sah bei -30°C weiss und trocken aus, es war HV vorhanden.

Destillat IV ergab mit Methanol 0.24 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.1 mMol B und 0.2 mMol Cl.

Destillat IV bestand somit neben Äther nur aus Spuren BH_3 (0.1 mMol) und etwas Chlorsilan.

Der weisse Rückstand, der sich aus LiCl und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ -Ätherat zusammensetzte, bildete beim Erwärmen auf 0°C einen halbflüssigen Kristallbrei. Dabei entstanden noch 0.13 mMol H_2 . Die flüchtigen Produkte wurden abdestilliert, Destillat V.

Destillat V ergab bei der Zersetzung mit Methanol 5.88 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 2.1 mMol B und 0.3 mMol Cl.

Destillat V bestand somit neben etwas Äther hauptsächlich aus 2.1 mMol BH_3 und etwas Chlorsilan.

Beim weiteren Erwärmen des Rückstandes auf $+20^{\circ}\text{C}$ bildete sich noch ein Destillat, Destillat VI. Dieses ergab mit Methanol 3.75 mMol H_2 , das Hydrolysat enthielt 1.0 mMol B und 0.3 mMol Cl.

Destillat VI bestand aus 1.0 mMol BH_3 neben etwas Chlorsilan.

Der weisse Rückstand, der bei -30°C aus etwa 10 mMol LiCl und 9 mMol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ bestand, spaltete somit beim Erwärmen auf $+20^{\circ}\text{C}$ $2.1 + 1.0 = 3.1$ mMol BH_3 in Form von $(\text{BH}_3)_2$ ab. Das entspricht etwa einer Reaktion



Um ätherlösliche Produkte aus dem Zersetzungsrückstand $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ extrahieren zu können, wurden 30 ml absoluter Diäthyläther zudestilliert, der Rückstand bei 25°C eine Stunde lang digeriert und die gebildete Lösung abfiltriert, Filtrat I. Filtrat I war farblos, der Rückstand war weiss.

Von Filtrat I wurde der Äther abdestilliert, Destillat VII und Rückstand I. Destillat VII enthielt 0.38 mMol Cl und 0.34 mMol B.

Die geringe Menge von Rückstand I war schwach gelb gefärbt und ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.64 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.55 mMol B, 0.87 mMol Si (das ausgewogene, geglähte SiO_2 war grau gefärbt, es war also mit Silicium verunreinigt, der gefundene Si-Wert von 0.87 mMol ist deshalb zu

niedrig) und 2.6 mMol Cl-gesamt, davon waren 2.4 mMol HCl und 0.2 mMol LiCl.

Das Molverhältnis	H	:	B	:	Si	:	Cl-hydrolysierbar
betrug hiernach	1.64	:	0.55	:	0.87	:	2.4
oder	2.98	:	1.0	:	1.58	:	4.36.

Da der Silicium-Wert infolge Disproportionierung etwas zu niedrig lag, besass die Verbindung wohl die Bruttozusammensetzung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$, entstanden durch Abspaltung von LiCl aus $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$.

Der ursprünglich weisse Originalrückstand hatte sich innerhalb von 2 Tagen gelblich gefärbt. Er wurde deshalb nochmals mit 25 ml Äther extrahiert, Filtrat II.

Der abdestillierte Äther von Filtrat II, Destillat VIII, enthielt 1.0 mMol Cl.

Der geringe Rückstand von Filtrat II, Rückstand II, ergab bei der Zersetzung mit Methanol 0.5 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.8 mMol Cl und 0.2 mMol B, Silicium wurde nicht bestimmt (wahrscheinlich 0.4 mMol). Mit grosser Wahrscheinlichkeit lag hier wieder $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$ (0.2 mMol) vor.

Der Originalrückstand, der nach der 2. Extraktion noch gelblich gefärbt war, überzog sich langsam mit einer dünnen Schicht einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit ($\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$). Der gesamte Rückstand (Rückstand III) wurde in 20 ml absolutem THF gelöst, er löste sich darin rückstandslos. Nach der Zersetzung mit Methanol und Wasser enthielt das Hydrolysat 3.1 mMol B, 5.78 mMol Si und 29.3 mMol Cl-gesamt, davon waren 19.0 mMol LiCl und 10.3 mMol HCl. Der gebildete Wasserstoff konnte nicht erfasst werden.

Das Molverhältnis	B	:	Si	:	Cl-hydrol.
beträgt	3.1	:	5.78	:	10.3
oder	0.54	:	1.0	:	1.78.

Der Rückstand setzte sich hiernach aus LiCl (~15 mMol) und einer ätherunlöslichen, aber THF-löslichen Siliciumverbindung der Bruttozusammensetzung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ (~3 mMol) zusammen, die teilweise in LiCl und $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$ (Flüssigkeit) zerfallen war.

Bilanz: gefunden 39.0 mMol Cl = 100.0%,
19.2 mMol Li = 100.0%,
17.14 mMol B = 89.3%.

Silicium und Wasserstoff wurden nicht quantitativ erfasst.

Ergebnis: 19.2 mMol LiBH_4 reagierten mit 9.6 mMol SiCl_4 in Äther bei -115°C unter Bildung von 9.6 mMol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, so dass $9.7 - 9.6 \approx 0.1$ mMol SiCl_4 unverändert zurückblieben. Von den 9.6 mMol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$

(unterhalb -90°C relativ beständig) zersetzten sich beim Erwärmen bis auf Zimmertemperatur 9.4 mmol gemäss $9.4 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 9.4 \text{ LiCl} + 9.4 \text{ BH}_3 + 9.4 \text{ H}_2 + 9.4 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (es entwickelten sich bei der Umsetzung 9.4 mmol H_2) und 0.2 mmol gemäss $0.2 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 0.4 \text{ LiCl} + 0.4 \text{ BH}_3 + 0.2 \text{ H}_2\text{SiCl}_2$. Und zwar war diese Zerfallsreaktion bei -30°C (praktisch schon bei -60°C) beendet. Oberhalb dieser Temperatur begann sich das gebildete $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ zu zersetzen, und zwar hauptsächlich (7.0 mmol) gemäss $7.0 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow 3.5 \text{ LiCl} + 3.5 \text{ BH}_3 + 3.5 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$, während der Rest (2.4 mmol) offenbar gemäss $2.4 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow 2.4 \text{ LiCl} + 2.4 \text{ H}_3\text{BSiCl}_2$ zerfiel. Damit ergibt sich für die Gesamtreaktion die Gleichung $9.7 \text{ SiCl}_4 + 19.2 \text{ LiBH}_4 \rightarrow 15.7 \text{ LiCl} + 13.3 \text{ BH}_3 + 2.4 \text{ H}_3\text{BSiCl}_2 + 0.1 \text{ SiCl}_4 + 0.2 \text{ H}_2\text{SiCl}_2 + 9.4 \text{ H}_2 + 3.5 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$, die mit den gefundenen Werten gut übereinstimmt. So wurden insgesamt 3.5 mmol der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ fest, (ätherunlöslich) als solche bzw. in Form ihres bei Zimmertemperatur auftretenden Dissoziationsproduktes $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4$ (flüssig, ätherlöslich) aufgefunden (die B-, Si- und C.-Bestimmung in den Rückständen I, II und III ergab nach Abzug des LiCl $3.5 \text{ mmol B}_{1,1}\text{Si}_{2,0}\text{Cl}_{3,9}$). Die gefundene H_2 -Menge betrug 9.4 mmol (Gleichung: 9.4 mmol); in den Destillaten I bis VII fanden sich, wenn man den aus der Gesamtbilanz hervorgehenden Verlust von $19.2 - 17.1 = 2.1 \text{ mmol BH}_3$ in Rechnung stellt (wohl entwichen beim Aufbewahren von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$): 15.4 mmol B , 47.2 mmol H , 5.3 mmol Cl , während sich aus der Gleichung für $13.3 \text{ BH}_3 + 2.4 \text{ H}_3\text{BSiCl}_2 + 0.1 \text{ SiCl}_4 + 0.2 \text{ H}_2\text{SiCl}_2$ folgende Werte ergeben: 15.7 mmol B , 47.5 mmol H , 5.6 mmol Cl . Die intermediär auftretende Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ kann bei -30°C als Ätherat (vgl. Versuch 16) isoliert werden; die bis dahin abgespaltene BH_3 -Menge betrug 9.8 mmol (nach obigen Gleichungen; 9.8 mmol).

Versuch 18

- Zweck: a) Umsetzung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 bei -115°C .
 b) Ermittlung der Spaltprodukte von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ beim Erwärmen auf 20°C .

Apparatur: Analog Versuch 17.

Einsatz: 13.1 mmol SiCl_4 , tensionsrein,
 25.0 mmol LiBH_4 ,
 $30 \text{ ml Diäthyläther}$,
 Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.9$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 17. Der zunächst gebildete Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ spaltete ab -90°C Wasserstoff ab, bei -85°C war die Lösung der Reaktionspartner vollständig klar. 11.38 mMol H_2 hatten sich gebildet, entsprechend rund 1 Mol pro Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$.

Die flüchtigen Bestandteile wurden zwischen -85°C und $+20^\circ\text{C}$ abdestilliert, Destillat I. Bei einer Badtemperatur von -58°C war als Rückstand ein weisses, kristallines Produkt ($\text{LiCl} + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ -Ätherat) beobachtbar, das sich beim Erwärmen auf 20°C teilweise verflüssigte.

Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 47.86 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 15.2 mMol B und 10.2 mMol Cl.

Destillat I bestand somit neben Äther aus 15.2 mMol BH_3 , (entsprechend mehr als 1 Mol BH_3 je Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$), überschüssigem SiCl_4 und einer geringen Menge Chlorsilan.

Der farblose Rückstand $\text{LiCl} + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ wurde in 10 ml absolutem THF gelöst. Nach Zusatz von 15 ml absolutem Äther bildete sich ein weisser Niederschlag (LiCl), der abfiltriert wurde.

Vom Niederschlag, der stechend nach Salzsäure und Diboran roch, wurden 451 mg eingewogen und mit Methanol zersetzt. Dabei bildeten sich 0.14 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.1 mMol B und 10.4 mMol Cl-gesamt, davon waren 10.2 mMol LiCl (= 432.45 mg) und 0.2 mMol HCl .

Der weisse Niederschlag bestand somit zur Hauptsache aus LiCl (10.2 mMol, entsprechend rund 1 Mol pro Mol $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$).

Das wasserklare Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt. Bei zunehmender Konzentration bildete sich wieder ein weisser Niederschlag (LiCl). Nach 5 Stunden Destillation bei 20°C blieben etwa 2-3 ml einer farblosen Flüssigkeit neben einem weissen Produkt (LiCl) zurück. Die Substanz ($\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$; s. unten) bildete also ein Tetrahydrofuranat.

Um eine weitere Trennung zu erreichen, wurden 10 ml absoluter Äther zuzugestilliert. Es bildeten sich 2 Schichten aus, die obere bestand aus Äther, darunter befand sich das flüssige Tetrahydrofuranat, in dem sich ungelöstes LiCl verteilt hatte. Beide Schichten wurden abfiltriert.

Der Filtrationsrückstand bestand nach der Hydrolyse aus 0.8 mMol B und 6.9 mMol Cl-gesamt, davon waren 4.8 mMol LiCl und 2.1 mMol HCl .

Das klare Filtrat bildete wieder 2 Schichten. Das Filtrat wurde am Vakuum eingeeengt. Es bildete sich eine halbflüssige weisse Masse, die bei der Zersetzung mit Methanol 11.95 mMol H_2 ergab. Das Hydrolysat enthielt 3.5 mMol B, 5.1 mMol Si und 14.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 11.0 mMol HCl und 3.0 mMol LiCl .

Das Molverhältnis	Li	:	H	:	B	:	Si	:	Cl
beträgt	3.0	:	11.95	:	3.5	:	5.1	:	14.0
oder	1.0	:	3.98	:	1.17	:	1.7	:	4.67.

Das isolierte Tetrahydrofuranat hatte demnach etwa die Zusammensetzung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$. Der mehr gefundene Wasserstoff der Analyse stammt von einer teilweisen Hydrolyse der B-Si- bzw. Si-Si-Bindungen. Die Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ wandelte sich also (vgl. Versuch 17) gemäss $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow \text{LiCl} + \text{BH}_3 + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ in $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ um.

Ergebnis: 25.0 mMol LiBH_4 bildeten mit 12.5 SiCl_4 in Äther bei -115°C

12.5 mMol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, so dass 0.6 mMol SiCl_4 unverändert zurückblieben. Bis -85°C entstanden 11.4 mMol H_2 , woraus hervorgeht, dass 11.4 mMol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ gemäss $11.4 \text{ mMol } \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 11.4 \text{ LiCl} + 11.4 \text{ BH}_3 + 11.4 \text{ H}_2 + 11.4 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ zerfielen. Der Rest von $12.5 - 11.4 = 1.1$ mMol zersetzte sich somit nach $1.1 \text{ Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 2.2 \text{ LiCl} + 2.2 \text{ BH}_3 + 1.1 \text{ H}_2\text{SiCl}_2$. Beim Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bis $+20^\circ\text{C}$ wurden insgesamt 15.2 BH_3 gefunden (ber. nach den Gleichungen: 13.6 mMol). Das Mehr an BH_3 , das sich noch vermehrte, stammt von einer weiteren Zersetzung der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ gemäss $2 \text{ Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \rightarrow \text{LiCl} + \text{BH}_3 + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ her, da 3 mMol der Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ als Tetrahydrofuranat isoliert werden konnten.

d) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

Versuch 19

Zweck: Umsetzung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Zur Reaktion diente das in Abb. 1 beschriebene Filtriergerät.

Einsatz: 9.6 mMol SiCl_4 , tensionsrein,

19.2 mMol LiBH_4 ,

25 ml Diäthyläther,

10.92 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, tensionsrein,

Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 2.0 : 1.14$.

Durchführung: Zu der in Falle A des Filtriergerätes befindlichen ätherischen

LiBH_4 -Lösung wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur SiCl_4 kondensiert, vorsichtig zum eingefrorenen LiBH_4 geschmolzen und erwärmt. Bei Erreichen der Badtemperatur von -85°C betrug die Tension der Lösung 10 mm,

ein weisser Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ war vorhanden. Innerhalb von 5 Minuten wurde die Badtemperatur auf -70°C erhöht, darauf setzte eine stürmische Wasserstoffentwicklung ein, die nach weiteren 5 Minuten beendet war. Der Niederschlag war vollständig unter Bildung von $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ in Lösung gegangen, der Druck betrug 175 mm.

8.3 mMol H_2 (rund 1 Mol pro Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$) hatten sich während der Reaktion gebildet.

Das gleichfalls entstandene Diboran wurde zusammen mit etwas Äther zwischen -96°C und -74°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat I. Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 31.29 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 9.5 mMol B, 0.35 mMol Si (3.6%) und 0.5 mMol Cl.

Destillat I bestand somit neben Äther aus 9.5 mMol BH_3 (rund 1 Mol je Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$) und etwas Chlorsilanen.

Zu der bei -74°C Badtemperatur noch klaren Lösung von $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ bzw. $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] + \text{LiCl}$ wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs Trimethylamin destilliert. Schon bei etwa -115°C bildete sich ein weisser Niederschlag, Niederschlag O. ($\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$; s. unten) Die Reaktionsmischung wurde auf 20°C erwärmt und der Äther vom Niederschlag O abfiltriert, Filtrat I.

Filtrat I wurde am Vakuum eingeeengt, Destillat II. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, Rückstand I, der kein Ätherat bildete (keine Ätherabgabe beim Erwärmen).

Das hydrolysierte Destillat II enthielt 3.7 mMol Cl-gesamt, davon waren 1.8 mMol freies HCl, 1.9 mMol HCl waren an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebunden; eine Bestimmung des $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ergab 1.9 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, entsprechend einem Verbrauch an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ von $10.92 - 1.9 = 9.02$ mMol (= rund 1 Mol pro Mol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$).

Rückstand I, der aus der Verbindung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ bestand (vgl. Analyse unten), war in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die Substanz roch stechend nach HCl und $(\text{BH}_3)_2$. Sie war nicht selbstentzündlich, verbrannte jedoch beim Entzünden mit grün leuchtender Flamme. Beim trockenen Erhitzen im Reagenzglas verpuffte das Produkt mit grüner Flamme, dabei bildete sich ein weisser Nebel und es hinterblieb ein braunschwarzer Rückstand. Mit Wasser schäumte die Substanz stark, die Gasentwicklung hielt sehr lange an. Das Hydrolysat hatte einen eigentümlichen Geruch.

Niederschlag O ($\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$), der sich im Filtriergerät befand, wurde mit weiteren 25 ml Äther extrahiert, Filtrat II.

Der abdestillierte Äther von Filtrat II reagierte schwach alkalisch, er enthielt nur noch Spuren Trimethylamin.

Der weisse Rückstand von Filtrat II, Rückstand II (extrahiertes $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$) wurde 3 Tage lang unter Stickstoff aufbewahrt. Er wandelte sich dabei teilweise in eine farblose Flüssigkeit ($\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$; vgl. Versuch 21) um. Dieses Produkt roch intensiv nach HCl , jedoch nicht mehr nach $(\text{BH}_3)_2$. Mit Methanol zersetzte sich das Gesamtprodukt heftig unter Wasserstoffentwicklung. Das Hydrolysat enthielt 0.65 mMol B, 1.03 mMol Si, 0.88 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und 2.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 1.1 mMol freies HCl , 0.9 mMol HCl waren an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis B : Si : Cl : $\text{N}(\text{CH}_3)_3$
 betrug somit 0.65 : 1.0 : 2.0 : 0.88.

Bei der Umwandlung der festen Substanz in eine Flüssigkeit ($2 \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3 + \text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$) verringert sich somit der Bor- und Trimethylamin-Anteil (Abspaltung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$), vgl. Versuch 21.

Niederschlag O wurde mit weiteren 20 ml Äther bei 25°C extrahiert und in eine Wiegefalle (vgl. Abb. 5) filtriert, Filtrat III. Der Äther wurde abdestilliert, der weisse Rückstand III einige Zeit bei 25°C am Hochvakuum belassen, und die geschlossene Wiegefalle gewogen. Anschliessend wurde Methanol in die Wiegefalle kondensiert, und der Rückstand zersetzt. Der dabei entstandene Wasserstoff wurde getöplert, und die klare, methanolische Lösung analysiert. Die Wiegefalle wurde wieder getrocknet, evakuiert und zurückgewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergab eine Einwaage von 125 mg Substanz.

Folgende Analysenwerte wurden erhalten:

2.63 mMol H_2	= 2.65 mg H,
0.77 mMol Si	= 21.63 mg Si,
0.75 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	= 44.33 mg $\text{N}(\text{CH}_3)_3$,
0.75 mMol B	= 8.12 mg B,
1.50 mMol Cl-gesamt, davon waren 0.75 mMol freies HCl , 0.75 mMol HCl waren an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebunden.	= 53.19 mg Cl.

Gewicht der analysierten Bestandteile = 129.92 mg.

Die Übereinstimmung mit der Einwaage von 125 mg ist gut.

Das Molverhältnis H : B : Si : Cl : $\text{N}(\text{CH}_3)_3$
 betrug somit 2.63 : 0.75 : 0.77 : 1.5 : 0.75
 oder 3.51 : 1.0 : 1.03 : 2.0 : 1.0.

Die durch Ätherextraktion isolierte weisse Substanz hatte damit die Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$. Der etwas zuviel gefundene Wasserstoff stammte von einer teilweisen Hydrolyse der Si-B-Bindung. Das Molgewicht von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ berechnet sich zu 171.961, 0.75 mMol davon wiegen 128.97 mg, auch dieser Wert stimmt gut mit der Einwaage von 125 mg überein. Die Löslichkeit der Verbindung betrug nach obigen Angaben bei 25°C in 20 ml Äther 125 mg, in 1 Liter Äther 6.25 g, das sind 0.0363 Mol/l.

Zur Kontrolle dieses Ergebnisses wurde Niederschlag O nochmal mit 32 ml Äther bei 25°C extrahiert, die Lösung in eine Wiegefall e filtriert, Filtrat IV, und in analoger Weise weiterbehandelt, Rückstand IV.

Die Einwaage betrug 197 mg. Folgende Werte wurden bei der Zersetzung mit Methanol erhalten:

3.45 mMol H_2	=	3.48 mg H_2 ,
1.12 mMol Si	=	31.46 mg Si,
1.14 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	=	67.39 mg $\text{N}(\text{CH}_3)_3$,
1.10 mMol B	=	11.90 mg B,
2.28 mMol Cl-gesamt, davon waren 1.13 mMol=	=	80.84 mg Cl.
freies HCl, 1.14 mMol HCl waren an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebunden		

Gewicht der analysierten Bestandteile	=	195.07 mg.
---------------------------------------	---	------------

Die Übereinstimmung mit der Einwaage von 197 mg ist ausgezeichnet.

Das Molverhältnis	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
betrug somit	3.45	:	1.1	:	1.12	:	2.28	:	1.14
oder	3.05	:	0.97	:	0.99	:	2.02	:	1.01.

Die Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ der isolierten Verbindung wird bestätigt. 1.13 mMol davon wiegen 194.3 mg. Auch dieser Wert stimmt sehr gut mit der eingewogenen Menge von 197 mg überein. Die Löslichkeit in Äther betrug bei dieser Extraktion bei 25°C 6.1 g/l, das sind 0.0355 Mol/l.

Niederschlag O wurde ein weiteres Mal mit 20 ml Äther extrahiert, und die Lösung in eine Ampulle filtriert, Filtrat V. Nach Abzug des Äthers hinterblieb ein fester, weisser Rückstand V von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$. Die Ampulle wurde bei Hochvakuum luftdicht abgeschmolzen und aufbewahrt. Zunächst änderte sich das Aussehen des Inhalts nicht, ebenfalls blieb Hochvakuum bei 20°C erhalten. Nach 6 Tagen hatte sich die Substanz fast vollständig in eine farblose Flüssigkeit umgewandelt. Hochvakuum war jetzt bei 20°C nicht mehr vorhanden, wurde jedoch beim Abkühlen der Ampulle auf -196°C wieder erhalten. Wasserstoff bildete sich nicht. Nach 4-6 Wochen verfestigte sich das Produkt wieder, die Innenwand

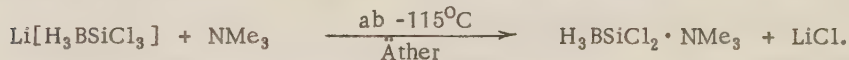
der Ampulle überzog sich dabei mit einem weissen, kristallinen Belag. Die skizzierte Umwandlung wird in Versuch 21 ausführlich beschrieben.

Der jetzt noch verbliebene Niederschlag O, bestehend aus LiCl und nicht extrahiertem $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$, ergab bei der Zersetzung mit Methanol 7.45 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 2.5 mMol B, 2.44 mMol Si, 2.4 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und 23.9 mMol Cl-gesamt, davon waren 2.6 mMol HCl, 18.9 mMol LiCl, und 2.4 mMol HCl waren an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis H : B : Si : Cl : $\text{N}(\text{CH}_3)_3$
beträgt nach Ab-
zug von LiCl 7.45 : 2.5 : 2.44 : 5.0 : 2.4
oder 2.98 : 1.0 : 0.98 : 2.0 : 0.96.

Auch dieses Ergebnis bestätigt in guter Übereinstimmung die Summenformel $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ des gebildeten Produktes.

Ergebnis: $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, das in der üblichen Weise in Äther bei -70°C aus SiCl_4 (9.6 mMol) und 2 LiBH_4 (19.2 mMol) dargestellt worden war ($2 \text{LiBH}_4 + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}_2 + \text{BH}_3 + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$), reagierte mit Trimethylamin in Diäthyläther schon bei tiefen Temperaturen (-115°C) im Molverhältnis $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] : \text{NMe}_3 = 1 : 1$ zu LiCl und $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$:



Die feste Verbindung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ ist wenig ätherlöslich, hat einen salzartigen Charakter und wandelt sich bei einwöchigem Stehen gemäss $2 \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3 + \text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ (vgl. Versuch 21) in eine farblose Flüssigkeit ($\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$) um, die sich nach einigen Wochen (vielleicht unter Bildung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $(\text{SiCl}_2)_x$) verfestigt.

Versuch 20

Zweck: Thermische Zersetzung von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Apparatur: Analog Versuch 19.

Einsatz: 8.7 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
17.0 mMol LiBH_4 ,
20 ml Diäthyläther,
9.48 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, tensionsrein,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 1.95 : 1.09$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 19. Der gebildete Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ löste sich ab etwa -80°C . Dabei entstanden 7.96 mmol H_2 , entsprechend rund 1 Mol H_2 je Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$. Das gleichzeitig entwickelte Diboran $(\text{BH}_3)_2$ wurde zusammen mit etwas Äther zwischen -90°C und -70°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat I.

Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 27.35 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 8.8 mmol B, 0.96 mmol Si (11%) und 1.9 mmol Cl.

Destillat I bestand somit neben Äther aus 8.8 mmol BH_3 (rund 1 mmol pro mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$) und 0.96 mmol Chlorsilanen.

Das einkondensierte Trimethylamin reagierte ab -115°C mit der vorliegenden Lösung von $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ bzw. $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] + \text{LiCl}$ zu LiCl und $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (vgl. Versuch 19). Nach Erwärmen der Reaktionspartner auf 20°C wurde die ätherische Lösung vom Niederschlag (Rückstand O) abfiltriert, Filtrat I.

Von Filtrat I wurde der Äther im Vakuum abdestilliert, Destillat II, es hinterließ ein weisser Rückstand, Rückstand I. Destillat II enthielt 0.19 mmol HCl .

Rückstand I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 2.2 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.65 mmol B, 0.75 mmol Si, 0.8 mmol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und 1.5 mmol Cl-gesamt, davon waren 0.7 mmol freies HCl , 0.8 mmol HCl waren an $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
betrug somit	2.2	:	0.65	:	0.75	:	1.5	:	0.8
oder	2.93	:	0.87	:	1.0	:	2.0	:	1.07.

Das extrahierte Produkt hatte also wieder die Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$.

Der nicht weiter extrahierte Rückstand O, der aus $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ und LiCl bestand, wurde unter Stickstoff in eine Sublimierfalle überführt und einige Stunden lang im Hochvakuum auf 95°C erhitzt. In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage sammelte sich etwas Produkt, Sublimat I, das mit Methanol 0.2 mmol H_2 entwickelte. Das Hydrolysat enthielt 0.1 mmol B und 0.1 mmol Cl. Bis zu 95°C Badtemperatur sublimierten nur Spuren einer Verbindung.

Anschliessend wurde der Rückstand in einem Ölbad 10 Stunden lang auf 150 bis 200°C erhitzt. Ab etwa 160°C bildete sich etwas Wasserstoff, nach 2 Stunden Erhitzungsdauer auf 165°C hatten sich 1.0 mmol H_2 , nach 6 Stunden auf 180°C 1.45 mmol H_2 und nach weiteren 2 Stunden auf 200°C 1.76 mmol H_2 gebildet.

Über der Heizöboberfläche kondensierte sich an der Fallenwand eine wasserklare Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf 20°C kristallisierte. Der zuvor weisse Rückstand O war gelbbraun gefärbt. In der Vorlage hatte sich eine geringe Menge eines weissen Sublimats neben Nadeln von $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, Sublimat II, kondensiert.

Sublimat II entwickelte bei der Zersetzung mit Methanol 0.2 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.4 mMol Si, 0.5 mMol $N(CH_3)_3$ und 1.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 0.5 mMol freies HCl, 0.5 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis	Si	:	Cl	:	$N(CH_3)_3$
betrug somit	0.4	:	1.0	:	0.5
oder	0.8	:	2.0	:	1.0.

Sublimat II bestand sehr wahrscheinlich aus einer Verbindung der Zusammensetzung $SiCl_2 \cdot NMe_3$, die in einer Menge von 0.5 mMol = 5.75% anfiel. Daneben enthielt Sublimat II noch $BH_3 \cdot NMe_3$, das analytisch nicht erfasst werden konnte.

Um ätherlösliche Produkte herauszulösen, wurde der thermisch behandelte Rückstand O bei 20°C mit 20 ml Äther extrahiert, Filtrat II.

Der von Filtrat II abdestillierte Äther war frei von Beimengungen. Filtrat II hinterliess beim Einengen einen glasigen Rückstand II, der bei der Zersetzung mit Methanol 0.66 mMol H_2 ergab. Das Hydrolysat enthielt 0.23 mMol B, 0.74 mMol Si, 0.4 mMol $N(CH_3)_3$ und 1.9 mMol Cl-gesamt, davon waren 1.5 mMol freies HCl, 0.4 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	$N(CH_3)_3$
betrug somit	0.66	:	0.23	:	0.74	:	1.9	:	0.4
oder	2.67	:	0.93	:	3.0	:	7.71	:	1.62.

Offenbar lag keine einheitliche Verbindung vor. Es ist möglich, dass das Extrakt eine Mischung von Verbindungen der Art $H_3B(SiCl_2)_n \cdot x NMe_3$ darstellte, n hätte dabei die Durchschnittsgrösse von etwa 3.

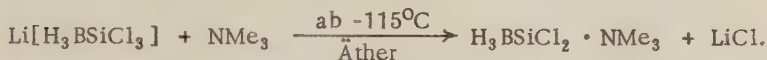
Der gelbbraune Extraktionsrückstand löste sich nur unvollständig unter starkem Schäumen in Methanol und ergab dabei 4.86 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 1.3 mMol B, 3.4 mMol Si, 1.4 mMol $N(CH_3)_3$ und 18.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 11.6 mMol LiCl, 5.0 mMol freies HCl, 1.4 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden.

Nach Abzug von LiCl beträgt das Molverhältnis

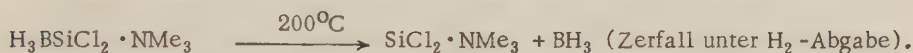
	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	$N(CH_3)_3$
	4.86	:	1.3	:	3.4	:	6.4	:	1.4
oder	1.43	:	0.38	:	1.0	:	1.88	:	0.41
oder	4.29	:	1.15	:	3.0	:	5.64	:	1.23.

Es lag somit eine Verbindung der angenäherten Zusammensetzung $H_3B(SiCl_2)_3 \cdot NMe_3$ vor.

Ergebnis: $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, das in der üblichen Weise in Äther bei -70°C aus SiCl_4 (8.5 mMol) und 2 LiBH_4 (17.0 mMol) dargestellt wurde, reagierte mit Trimethylamin in Diäthyläther schon bei tiefen Temperaturen (ab -115°C) zu $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ und LiCl :



Das gebildete, feste, farblose $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ ist bis etwa 150°C stabil, bei höherem Erhitzen spaltet sich in einer Nebenreaktion Wasserstoff ab. Neben sehr wenig $\text{SiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ entsteht dabei hauptsächlich $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ (vgl. Versuch 21) und eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSi}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{NMe}_3$:



Versuch 21

Zweck: Untersuchung der Umwandlung von $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ in eine Flüssigkeit.

Apparatur: Analog Versuch 19.

Einsatz: 8.16 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
15.0 mMol LiBH_4 ,
9.3 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, tensionsrein,
20 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_3 = 1 : 1.84 : 1.14$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 19. Der gebildete Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ löste sich ab etwa -84°C auf. Dabei entstanden 7.15 mMol H_2 , entsprechend rund 1 Mol H_2 je Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$. Das entwickelte Diboran wurde zwischen -115°C und -90°C mit etwas Äther zusammen nur unvollständig abdestilliert, Destillat I.

Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 14.13 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 4.34 mMol B. Destillat I bestand somit neben Äther aus 4.34 mMol BH_3 (bei der tiefen Temperatur von -90° blieb ein Teil des BH_3 in Äther zurück).

Das einkondensierte Trimethylamin reagierte ab etwa -113°C mit dem so dargestellten $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ zu LiCl und $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$. Nach Erwärmen der Reaktionspartner wurde die ätherische Lösung bei 25°C vom Niederschlag

(Rückstand O) abfiltriert, Filtrat I.

Filtrat I enthielt nach der Zersetzung mit Methanol (H_2 -Entwicklung) 2.4 mMol B, 3.28 mMol Si, 1.85 mMol $N(CH_3)_3$ und 9.85 mMol Cl-gesamt, davon waren 7.3 mMol freies HCl, 0.7 mMol LiCl, und 1.85 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis	Li	:	H ber.	:	B	:	Si	:	Cl	:	$N(CH_3)_3$
betrug somit	0.7	:	7.2	:	2.4	:	3.28	:	9.85	:	1.85
oder	0.21	:	2.2	:	0.73	:	1.0	:	3.0	:	0.56

Filtrat I bestand hiernach aus einem Gemisch von $H_3BSiCl_2 \cdot NMe_3$ (1.7 mMol), etwas unverändertem $Li[H_3B \cdot SiCl_3]$ (0.7 mMol) und wahrscheinlich überschüssigem $SiCl_4$ (0.9 mMol).

Der weisse Rückstand O im Filtriergerät wurde mit 30 ml Äther im Kreislauf mehrmals extrahiert. Dazu wurde der Rückstand einige Zeit lang bei $25^\circ C$ mit Äther digeriert, die gebildete ätherische $H_3BSiCl_2 \cdot NMe_3$ -Lösung abfiltriert, aus diesem Filtrat der Äther destillativ entfernt, das Filtriergerät um 180° gedreht, der abdestillierte Äther zum ursprünglichen Rückstand zurückdestilliert und die Extraktion von neuem begonnen. Die Operation wurde sechsmal wiederholt.

Der ausgelaugte Rückstand enthielt nach der Hydrolyse 0.5 mMol B, 0.5 mMol $N(CH_3)_3$ und 15.5 mMol Cl-gesamt, davon waren 14.3 mMol LiCl, 0.7 mMol freies HCl, und 0.5 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden. Silicium wurde nicht bestimmt.

Der Extraktionsrückstand bestand hiernach aus 14.3 mMol LiCl und 0.5 mMol $H_3BSiCl_2 \cdot NMe_3$.

Der nach der 6. Extraktion abdestillierte Äther enthielt etwa 0.01 mMol B und 0.02 mMol Cl. Er hinterliess einen trockenen und rein weissen Rückstand von $H_3BSiCl_2 \cdot NMe_3$. Um die Umwandlung des extrahierten festen Produktes $H_3BSiCl_2 \cdot NMe_3$ beobachten zu können, wurde dasselbe in einen evakuierten Reaktionsgefäss (vgl. Abb. 3) längere Zeit bei $25^\circ C$ aufbewahrt. Nach 5 Tagen begann die trockene Substanz an einigen Stellen glasig und flüssig zu werden. Nach 10 Tagen war die Verbindung etwa zur Hälfte flüssig. Nach 20 Tagen waren etwa 80% des Produktes flüssig. Die Flüssigkeit war farblos und hatte öligen Charakter. Bei $20^\circ C$ war eine Tension von etwa 2 mm vorhanden. Innerhalb von 3 Stunden wurden die flüchtigen festen Anteile bei Zimmertemperatur absublimiert. Das Sublimat bestand aus Nadeln von $H_3B \cdot NMe_3$, die in einer Menge von etwa 4 mMol vorliegen mussten.

Zum flüssigen, teils festen Rückstand wurden 20 ml Äther destilliert, die entstehende Lösung war trübe. Das flüssige Umwandlungsprodukt war nur wenig ätherlöslich. Der Äther wurde abfiltriert, Filtrat II.

Der zurückgebliebene Rückstand war teils fest und teils flüssig. Er ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.46 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.45 mMol B, 0.88 mMol Si, 0.6 mMol $N(CH_3)_3$ und 2.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 1.4 mMol freies HCl, 0.6 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	$N(CH_3)_3$
betrug hiernach	1.46	:	0.45	:	0.88	:	2.0	:	0.6
oder	3.32	:	1.02	:	2.0	:	4.55	:	1.36.

Der Rückstand hatte somit die ungefähre Zusammensetzung $H_3B(SiCl_2)_2 \cdot NMe_3$. Der mehrgefundene Wasserstoff entstammte einer teilweisen Hydrolyse der B-Si- und Si-Si-Bindung, das zuvielgefundene Cl deutet auf einen geringen Gehalt an LiCl hin, das in begrenztem Umfang in Äther löslich ist.

Filtrat II wurde im Vakuum bei $-50^\circ C$ eingengt. Es hinterblieb eine fast klare, ölige Flüssigkeit, die im Gegensatz zu $H_3BSiCl_2 \cdot NMe_3$ ein Ätherat bildete (beim Erwärmen wurde Äther abgegeben). Der abdestillierte Äther enthielt keine Beimengungen.

Der flüssige Rückstand von Filtrat II ergab bei der Zersetzung mit Methanol 5.57 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 1.4 mMol B, 2.41 mMol Si (das gegläuhte SiO_2 war siliciumhaltig, der Wert muss daher etwas korrigiert werden), 1.5 mMol $N(CH_3)_3$ und 5.3 mMol Cl-gesamt, davon waren 3.8 mMol freies HCl, 1.5 mMol HCl waren an $N(CH_3)_3$ gebunden.

Das Molverhältnis	H	:	B	:	Si	:	Cl	:	$N(CH_3)_3$
betrug hiernach	5.57	:	1.4	:	2.41	:	5.3	:	1.5
oder	3.98	:	1.0	:	1.72	:	3.79	:	1.07.

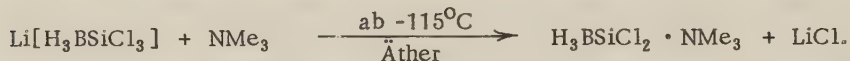
Das abfiltrierte, flüssige Produkt hatte somit ebenfalls die ungefähre Zusammensetzung $H_3B(SiCl_2)_2 \cdot NMe_3$. Der mehrgefundene Wasserstoff stammte von einer teilweisen Hydrolyse der B-Si- und Si-Si-Bindungen.

<u>Bilanz:</u> gefunden	9.1 mMol B	=	60.7%,
	4.45 mMol $N(CH_3)_3$	=	47.8%,
	6.57 mMol Si	=	80.5%,
	32.65 mMol Cl	=	100.0%,
	15.0 mMol Li	=	100.0%.

Etwa 4 mMol BH_3 und 4 mMol $N(CH_3)_3$ wurden in Form von $H_3B \cdot N(CH_3)_3$ absublimiert und analytisch nicht erfasst.

Ergebnis: $Li[H_3BSiCl_3]$, das in der üblichen Weise in Äther bei $-80^\circ C$ aus $SiCl_4$ (7.5 mMol) und 2 $LiBH_4$ (15.0 mMol) dargestellt wurde, reagierte

mit Trimethylamin in Diäthyläther ab -115°C zu $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ und LiCl :



Die weisse, feste Substanz $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ wandelte sich im Laufe einiger Wochen in ein öliges Produkt der ungefähren Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ um; gleichzeitig bildete sich eine entsprechende Menge von festem N-Trimethylborazan $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$:



Im einzelnen verlief die Reaktion wohl wie folgt: Aus 7.5 mmol SiCl_4 und 15.0 mmol LiBH_4 bildeten sich 7.5 mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, so dass $8.2 - 7.5 = 0.7$ mmol SiCl_4 unverändert übrig blieben. Von den gebildeten 7.5 mmol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ zerfielen bis -84°C 7.2 mmol gemäss $7.2 \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 7.2 \text{LiCl} + 7.2 \text{BH}_3 + 7.2 \text{H}_2 + 7.2 \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ (es wurden 7.2 mmol H_2 entwickelt). Der Rest von $7.5 - 7.2 = 0.3$ mmol zersetzte sich in einer Nebenreaktion wohl nach $0.3 \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4] \rightarrow 0.6 \text{LiCl} + 0.6 \text{BH}_3 + 0.3 \text{H}_2\text{SiCl}_2$. 6.5 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ reagierten mit Trimethylamin gemäss $6.5 \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] + 6.5 \text{NMe}_3 \rightarrow 6.5 \text{LiCl} + 6.5 \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (0.7 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ wurden unverändert wiedergefunden). Von den so gebildeten 6.5 mmol $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ wurden $1.7 + 0.5 = 2.2$ mmol als solches, der Rest von $6.5 - 2.2 = 4.3$ mmol in Form seines Zersetzungsproduktes $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ ($4.3 \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3 \rightarrow 2.15 \text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3 + 2.15 \text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$) aufgefunden (isoliert: $0.5 + 1.4 = 1.9$ mmol $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$).

e) Reaktion von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit LiBH_4 in Diäthyläther

Versuch 22

Zweck: Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit LiBH_4 in ätherischer Lösung.

Apparatur: Zur Reaktion diente das in Abb. 1 beschriebene Filtriergerät.

Einsatz: 7.5 mmol SiCl_4 , tensionsrein,
27.7 mmol LiBH_4 ,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 3.69$.

Durchführung: Zu der in Falle A des Filtriergerätes befindlichen ätherischen LiBH_4 -Lösung wurde aus einem Messgefäss der HV-Apparatur SiCl_4 kondensiert, vorsichtig zur eingefrorenen LiBH_4 -Lösung geschmolzen,

und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Temperatur-Druck-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-110°C	4 mm	der Äther schmilzt noch.
15	-107°C	6 mm	weißer Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ vorhanden.
25	-89°C	8 mm	weißer Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ vorhanden.
75	-89°C	24 mm	langsame H_2 -Entwicklung setzt ein.
80	-80°C	33 mm	stürmische H_2 -Entwicklung.
140	-74°C		H_2 -Entwicklung ist beendet, der weiße Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ hat sich vollständig gelöst ($\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$).

Die Lösung wurde eingefroren, 7.35 mMol H_2 waren entstanden, entsprechend 1 Mol H_2 je Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$.

Das gleichzeitig gebildete Diboran wurde zusammen mit etwas Äther zwischen -110°C und -74°C abdestilliert, Destillat I. Destillat I ergab bei der Zersetzung mit Methanol 22.13 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 6.9 mMol B und 0.16 mMol Si, Chlorid war nicht nachweisbar.

Destillat I bestand somit aus 6.9 mMol BH_3 (rund 1 Mol pro Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$), etwas SiH_4 und einer geringen Menge Äther. Das in den vorherigen Versuchen beim Umsatz von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 gebildete Chlorsilan wurde hier durch das überschüssige LiBH_4 sofort zu SiH_4 weiterhydriert.

Das Molverhältnis gebildeter H_2 :	gebild. BH_3 :	einges. SiCl_4
betrug	7.35 :	6.9 : 7.5
oder	1.0 :	0.94 : 1.02.

Die Reaktion mit 4 Mol LiBH_4 (mit Ausnahme der Bildung von SiH_4) verlief zwischen -110°C und -74°C im wesentlichen ohne Unterschied zur Reaktion von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 (Bildung von H_2SiCl_2) im selben Temperaturintervall.

Die gebildete klare ätherische Lösung von $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ bzw. $\text{LiCl} + \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ und überschüssigem LiBH_4 wurde langsam weitererwärmt.

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-84°C	3 mm	die Lösung ist vollständig klar.
10	-70°C	6 mm	" " " "
30	-57°C	9 mm	LiCl beginnt sich abzuscheiden.
35	-49°C	17 mm	die Lösung ist sehr trübe.
60	-40°C	29 mm	LiCl setzt sich ab.
115	-22°C	78 mm	LiCl hat sich abgesetzt.
125	-22°C	90 mm	es ist eine klare Lösung von LiBH_4 und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ über LiCl-Niederschlag vorhanden.
130	0°C	204 mm	Druckanstieg über die 0°-Tension von reinem Äther (183 mm) setzt ein, gleichzeitig wird erneut LiCl abgeschieden.
135	0°C	254 mm	$(\text{BH}_3)_2$ -Bildung und LiCl-Abscheidung.
140	0°C	302 mm	" " " " "
150	0°C	326 mm	" " " " "
165	0°C	346 mm	Hydrierungsreaktion beendet, es ist eine klare Lösung über weissem Bodenkörper vorhanden.

Die Reaktionspartner wurden eingefroren, und das gebildete Diboran zusammen mit etwas Äther zwischen -86°C und -70°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat II. Dabei wurden nochmals 0.12 mMol H_2 abgepumpt.

Destillat II ergab bei der Zersetzung mit Methanol 40.6 mMol H_2 (unvollständig). Das Hydrolysat enthielt 14.0 mMol B und 0.03 mMol Si. Chlorid war nicht nachweisbar.

Destillat II bestand hiernach aus Äther und 14.0 mMol BH_3 . Bei 0°C reagierten demnach 14.0 mMol LiBH_4 , entsprechend 2 Mol je Mol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit dem gelösten $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ zu BH_3 , LiCl und einer hydrierten B-Si-Verbindung ($\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$).

Destillat I und II zusammen enthielten 20.9 mMol B in Form von 20.9 mMol BH_3 , 27.7 - 20.9 = 6.8 mMol B wurden offensichtlich in Form von BH_3 in der Lösung zurückgehalten, pro Mol eingesetztem Si wurde somit etwa 1 Mol B bei -70°C in Gegenwart von LiCl in der Lösung zurückgehalten. Das bedeutet, dass bei -70°C in Gegenwart von überschüssigem LiCl die Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$, die durch Hydrierung der Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit 2 Mol LiBH_4 gebildet wird, beständig ist.

Die ätherische Lösung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ wurde auf 20°C erwärmt und das dabei abgeschiedene LiCl (Rückstand O) abfiltriert, Filtrat I.

Der weisse Rückstand O ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.02 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.35 mmol B, 0.28 mmol Si und 26.2 mmol Cl, davon waren 26.1 mmol LiCl und 0.1 mmol HCl .

Der weisse Rückstand bestand somit fast nur aus Lithiumchlorid, und zwar nahezu der maximal möglichen Menge (27.7 mmol).

Das farblose Filtrat I wurde zwischen -60°C und -50°C Badtemperatur eingengt, Destillat III. Es hinterblieb ein farbloses, flüssiges Ätherat (Rückstand III): $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ (s. unten).

Destillat III ergab bei der Zersetzung mit Methanol 6.12 mmol H_2 (unvollständig). Das Hydrolysat enthielt 3.0 mmol B und 0.08 mmol Si.

Destillat III bestand hiernach neben Äther aus 3.0 mmol BH_3 . Nach Entfernung von allem LiCl wurde somit etwa die Hälfte des in Gegenwart von LiCl in der Form von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ vorliegenden Bors als BH_3 herausdestilliert. Der Komplex war demnach in ätherischer Lösung bei 20°C vollständig in LiCl und wahrscheinlich H_3BSiH_2 gespalten, das offensichtlich gemäss $2 \text{H}_3\text{BSiH}_2 \longrightarrow \longrightarrow \text{H}_3\text{B} + \text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ die Hälfte des enthaltenen BH_3 abgab.

Das bei -50°C flüssige und farblose Ätherat (Rückstand III) wurde auf 0°C erwärmt. Dabei spaltete sich hauptsächlich nur Äther ab. Das Ätherat trübte sich dabei langsam, und beim Erwärmen auf 20°C entstand ein weisses Produkt. Die flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert, Destillat IV. Der weisse Rückstand III färbte sich langsam gelb.

Destillat IV ergab bei der Zersetzung mit Methanol 0.85 mmol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.35 mmol B.

Destillat IV bestand somit neben Äther nur aus Spuren Diboran.

Der gelbe Rückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 14.74 mmol H_2 . Die klare, methanolische Lösung trübte sich langsam. Sie enthielt 2.1 mmol B, 4.7 mmol Si und 3.8 mmol Cl-gesamt, davon waren 2.2 mmol HCl und 1.6 mmol LiCl .

Das Molverhältnis Li : H : B : Si : Cl-ges. : Cl-hydrol. betrug hiernach 1.6 : 14.74 : 2.1 : 4.7 : 3.8 : 2.2

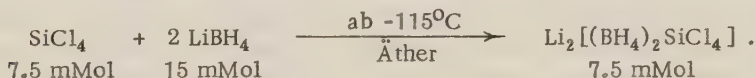
Nimmt man nach Versuch 17 an, dass das im Rückstand noch vorhandene Lithium und Chlor als LiCl und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ vorlagen, so beträgt das Molverhältnis nach Abzug von 1.05 mmol LiCl und 0.55 mmol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$ (errechnet auf Grund des Wertes von Cl-hydrol.)

	H	:	B	:	Si	=	13,09	:	1,55	:	3,6
oder	7,27	:	0,86	:	2,0						
oder	8,45	:	1,0	:	2,3.						

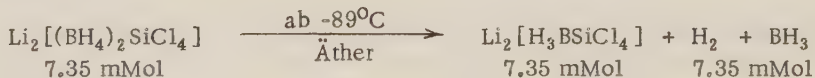
Demnach lag im Rückstand eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung H_7BSi_2 (vgl. Versuch 23) vor. Der etwas zuviel gefundene Wasserstoff entstammte der teilweisen Hydrolyse der B-Si- oder Si-Si-Bindung.

<u>Bilanz:</u>	gefunden	100.4	mMol H	=	90.3%,
		30.0	mMol Cl	=	100.0%,
		27.7	mMol Li	=	100.0%,
		26.7	mMol B	=	96.4%,
		5.25	mMol Si	=	70.0%.

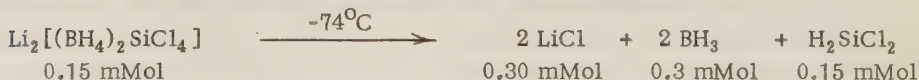
Ergebnis: $SiCl_4$ reagierte zunächst mit einem Teil des eingesetzten $LiBH_4$ in Diäthyläther ab etwa $-115^\circ C$ zu $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$:



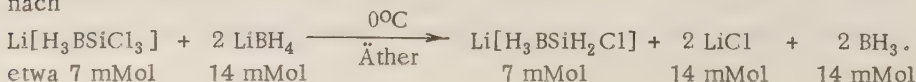
Beim weiteren Erwärmen der Reaktionspartner bildete sich hauptsächlich $Li[H_3BSiCl_3]$:



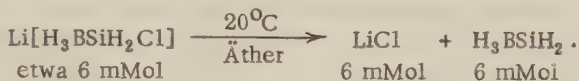
In untergeordneter Weise entstand eine geringe Menge SiH_4 :



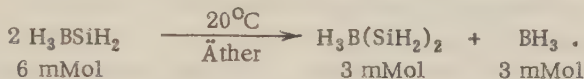
Ab etwa $0^\circ C$ reagierte das gebildete $Li[H_3BSiCl_3]$ mit überschüssigem $LiBH_4$ nach



Die bei -70°C offenbar beständige Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ spaltete beim Erwärmen auf 20°C LiCl ab



Die resultierende Verbindung H_3BSiH_2 war ebenfalls nicht beständig, sie disproportionierte sich nach



Die Verbindung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{H}_4$ bildete mit Äther ein bei -50°C flüssiges, farbloses Ätherat. Bei Entzug des Lösungsmittels entstand ein weisses, nicht flüchtiges Produkt derselben Zusammensetzung $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$, das sich langsam gelb färbte.

Versuch 23

Zweck: a) Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit 2 Mol LiBH_4 in ätherischer Lösung.
b) Umsetzung der gebildeten ätherischen $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ -Lösung mit $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Apparatur: Analog Versuch 22.

Einsatz: 6.0 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
24.1 mMol LiBH_4 ,
11.3 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 4$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 22. Das Additionsprodukt $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ spaltete ab etwa -80°C 6.09 mMol H_2 , also 1 Mol H_2 je Mol $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ ab. Das gleichzeitig gebildete BH_3 wurde zusammen mit etwas Äther zwischen -100°C und -70°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat I.

Destillat I enthält 4.85 mMol B und bestand hiernach aus Äther und 4.85 mMol BH_3 .

Das Molverhältnis gebild. H_2 :	gebild. BH_3 :	einges. SiCl_4
betrug somit	6.09 :	4.85 : 6.0
oder	1.02 :	0.82 : 1.0.

Die gebildete Lösung von $\text{Li}_2[\text{H}_3\text{BSiCl}_4]$ spaltete ab etwa -60°C LiCl ab. Bei 0°C wurde die so resultierende Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ vom überschüssigen LiBH_4 hydriert. Das dabei freigewordene BH_3 wurde zusammen mit etwas Äther zwischen -75°C und -68°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat II.

Destillat II enthielt 12.9 mMol B und bestand hiernach neben Äther aus 12.9 mMol BH_3 , entsprechend 2 Mol BH_3 je Mol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$.

Destillat I und II enthielten zusammen $4.85 + 12.9 = 17.75$ mMol B in Form von BH_3 . In der Reaktionslösung waren demnach jetzt noch $24.1 - 17.75 = 6.35$ mMol B vorhanden, entsprechend 1 Mol BH_3 je Mol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$. Das deutet, wie in Versuch 22, bei Berücksichtigung der freigewordenen 2 Mol BH_3 auf die Bildung einer Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ hin, die bei etwa -70°C in Gegenwart von überschüssigem LiCl beständig ist.

Die ätherische Lösung wurde bei 20°C vom ausgeschiedenen LiCl abfiltriert.

Der LiCl -Rückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.03 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.25 mMol B, 0.1 mMol LiOH und 22.8 mMol LiCl .

Der Rückstand bestand somit fast nur aus Lithiumchlorid (22.8 mMol) und zwar nahezu der maximal möglichen Menge.

Aus dem klaren Filtrat wurde zwischen -70°C und -65°C Badtemperatur noch eine Zeit lang Äther und BH_3 abdestilliert, um alles nicht gebundene BH_3 zu entfernen, Destillat III.

Destillat III enthielt 2.8 mMol B und bestand hiernach aus Äther und 2.8 mMol BH_3 .

Die ätherische Lösung des hydrierten Reaktionsproduktes, die eine 0° -Tension von 186 mm hatte - die 0° -Tension von Diäthyläther beträgt 183 mm - enthielt nach Abzug des insgesamt gebildeten H_2 , BH_3 und LiCl gemäss der Berechnung $3.3 (= 24.1 - 4.85 - 12.9 - 0.25 - 2.8)$ mMol B, 6 mMol Si, $21.8 (= 96.4 - 12.2 - 38.7 - 14.55 - 0.75 - 8.4)$ mMol H, 1.2 mMol Li und 1.2 mMol Cl. Das entspricht einer Zusammensetzung des gelösten Reaktionsproduktes von $\text{H}_{7.3}\text{B}_{1.1}\text{Si}_{2.0}$. Damit wird das Ergebnis von Versuch 22 bestätigt, bei dem nach Entzug des Lösungsmittels $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ als Endprodukt vorlag.

Zu der ätherischen Lösung von $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ wurde aus einem Messgefäss der HV-Apparatur Trimethylamin destilliert, und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-80°C	4 mm	eine schwache Trübung ist vorhanden.
10	-65°C	9 mm	" " " " "
20	-56°C	13 mm	die Trübung wird wesentlich stärker.
50	-39°C	33 mm	ein flüssiges Produkt scheidet sich ab.
60	-30°C	55 mm	
80	0°C	200 mm	das flüssige Produkt löst sich teilweise wieder im Äther.
100	20°C		Die Ätherlösung bleibt milchig-trüb.

Aus der Lösung wurden zwischen -95°C und -55°C Badtemperatur alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, Destillat IV. Bei -95°C schied sich eine 2. Schicht ab, die sich bei höheren Temperaturen mit Äther wieder mischte. Bei -55°C blieb ein fester, weisser Rückstand (Ätherat) zurück, der bei dieser Temperatur keinen Äther mehr abgab.

Destillat IV ergab bei der Zersetzung mit Methanol nur Spuren Wasserstoff. Das Hydrolysat enthält 8.6 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (entsprechend einem Verbrauch von $11.3 - 8.6 = 2.7$ mMol (1 Mol je Mol $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$). Bor wurde darin nicht gefunden.

Das bei -55°C weisse Produkt wurde auf 20°C erwärmt. Es verflüssigte sich dabei und entwickelte eine geringe Menge eines Gases, das zusammen mit etwas restlichem Äther abgepumpt wurde, Destillat V.

Destillat V bestand aus 0.8 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und etwas Äther. In Destillat V sollten auch 2.7 mMol $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ enthalten sein, die aber analytisch nicht erfasst wurden.

Zu dem bei 20°C ölig-flüssigen Produkt wurden 10 ml Äther destilliert, dabei entstand eine milchig trübe Lösung. Die Substanz war nicht vollständig ätherlöslich.

Der Äther wurde wieder abdestilliert, er enthielt keine Beimengungen.

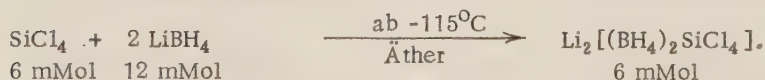
Die zurückgebliebene Substanz war ein farbloses Öl. Mit Methanol bildete sie eine klare Lösung. Dabei entstanden bis zu einer Temperatur von 20°C 1.86 mMol H_2 . Nach Erhitzen der Lösung auf 50-60°C stieg die Wasserstoffentwicklung auf 2.36 mMol H_2 . Nach Zugabe von Wasser bildete sich noch etwas Wasserstoff, der aber nicht mehr erfasst werden konnte. Das Hydrolysat enthielt 0.45 mMol B, 3.9 mMol Si (unvollständig), 0.05 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und 1.2 mMol LiCl.

Das Reaktionsprodukt, ein farbloses Öl, bestand also zur Hauptsache aus Silicium und Wasserstoff. Diese Siliciumwasserstoffverbindung, deren stöchiometrische Zusammensetzung durch Methanolyse und Hydrolyse infolge ihrer Beständigkeit gegenüber Solvolyse nicht ermittelt werden konnte, ist ohne Zweifel eine interessante Verbindung. Im Gegensatz zu der Verbindung $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ von Ver- such 22, die zunächst in ätherischer Lösung vorlag und bei Entzug des Lösungsmittels als festes und wahrscheinlich polymeres Produkt anfiel, war der Siliciumwasserstoff dieses Versuches flüssig und wenig ätherlöslich. Dies deutet daraufhin, dass durch den Angriff des Trimethylamins das in $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ enthaltene Bor als BH_3 in Form des Borazans $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ entzogen wird, das zurückbleibende $(\text{SiH}_2)_2$ polymerisiert sich dann vermutlich unter dem Einfluss des basischen Trimethylamins zu flüssigen, relativ niedermolekularen Si-H-Verbindungen. Auf Grund des Reaktionsverlaufes berechnet sich die Zusammensetzung dieser Siliciumwasserstoffverbindung zu $(\text{SiH}_2)_x$.

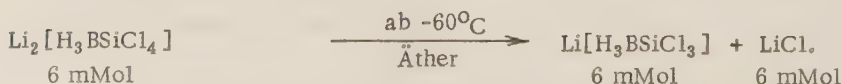
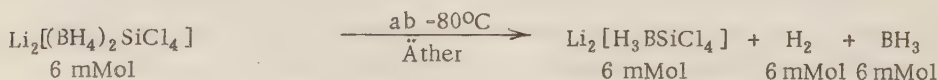
<u>Bilanz:</u> gefunden	21.25 mMol B	=	88.2%,
	9.45 mMol $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	=	83.6%,
	24,0 mMol Cl	=	100.0%,
	24,1 mMol Li	=	100.0%,
	3,9 mMol Si	=	65.0%.

Ein Teil des nicht gefundenen Bors und Trimethylamins entzog sich dem analytischen Nachweis durch Bildung von $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$, da dieses in Gegenwart von überschüssigem $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ nicht hydrolysiert wird.

Ergebnis: SiCl_4 reagierte zunächst mit einem Teil des eingesetzten LiBH_4 zu $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$:



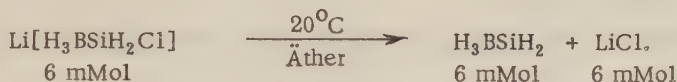
Beim weiteren Erwärmen der Reaktionspartner bildete sich hauptsächlich $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$:



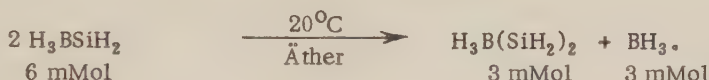
Ab etwa 0°C wurde $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ vom überschüssigen LiBH_4 hydriert:



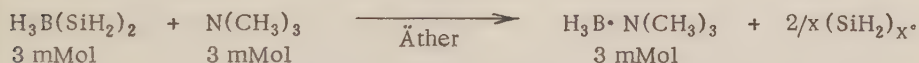
Der bei -70°C beständige Komplex $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ dissoziierte sich beim Erwärmen auf 20°C :



Dabei disproportionierte sich das gebildete H_3BSiH_2 :



Mit überschüssigem Trimethylamin bildete die ätherische Lösung von $\text{H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ keine stabile Additionsverbindung. Offenbar wurde jedoch aus dieser Verbindung die BH_3 -Komponente durch das Trimethylamin als N-Trimethylborazan herausgespalten:



Die resultierende flüssige Si-Verbindung, deren stöchiometrische Zusammensetzung nach dem Reaktionsablauf $(\text{SiH}_2)_x$ lautet, ist ein farbloses Öl, das gegenüber Methanol und Wasser bemerkenswert stabil ist. Durch analytische Bestimmungen konnte das Produkt wegen seiner Solvolysebeständigkeit noch nicht eindeutig identifiziert werden.

Versuch 24

Zweck: Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ mit 1 Mol LiBH_4 in ätherischer Lösung.

Apparatur: Analog Versuch 22.

Einsatz: 6.9 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
20.7 mMol LiBH_4 ,
25 ml Diäthyläther
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 3$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 22. Bei der Spaltung von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ bildeten sich 7.16 mMol H_2 ,

entsprechend 1 Mol H_2 je Mol $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$. Das gleichzeitig gebildete Diboran wurde zusammen mit etwas Äther bis zu einer Badtemperatur von $-70^\circ C$ abdestilliert, Destillat I.

Destillat I bestand neben Äther aus 6.7 mMol BH_3 , entsprechend 1 Mol BH_3 je Mol $Li_2[(BH_4)_2SiCl_4]$.

Das Molverhältnis	gebild. H_2	:	gebild. BH_3	:	einges. $SiCl_4$
betrug somit	7.16	:	6.7	:	6.9
oder	1.04	:	0.98	:	1.0.

Die gebildete klare Lösung von $Li_2[H_3BSiCl_4]$ bzw. $LiCl + Li[H_3BSiCl_3]$ schied ab $-65^\circ C$ $LiCl$ aus. Ab $0^\circ C$ erfolgte die Bildung von BH_3 und $LiCl$ durch Einwirkung des überschüssigen $LiBH_4$ auf die beiden hydrierbaren Cl-Bindungen von $Li[H_3BSiCl_3]$. Die Lösung wurde auf $20^\circ C$ erwärmt und anschliessend zwischen $-95^\circ C$ und $-65^\circ C$ Badtemperatur das gebildete BH_3 zusammen mit etwas Äther abdestilliert, Destillat II.

Destillat II enthielt 9.1 mMol B und somit 9.1 mMol BH_3 .

Destillat I und II enthielten zusammen $6.7 + 9.1 = 15.8$ mMol B, in der Lösung wurden demnach $20.7 - 15.8 = 4.9$ mMol B zurückgehalten. Die 0°-Tension der Lösung betrug 187-190 mm, die des reinen Diäthyläthers beträgt 183 mm. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde bei $20^\circ C$ abfiltriert.

Der weisse Rückstand von $LiCl$ ergab bei der Zersetzung mit Methanol 1.34 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.4 mMol B, 0.57 mMol Si und 18.6 mMol Cl-gesamt, davon waren 17.8 mMol $LiCl$ und 0.8 mMol HCl .

Der Rückstand bestand also zur Hauptsache aus Lithiumchlorid (17.8 mMol).

Vom klaren Filtrat wurde zwischen $-55^\circ C$ und $-30^\circ C$ solange Äther abdestilliert, Destillat III, bis das flüssige Ätherat kristallin wurde.

Destillat III enthielt 1.1 mMol B und bestand aus 1.1 mMol BH_3 und Äther.

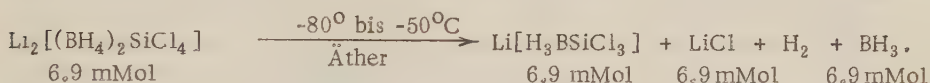
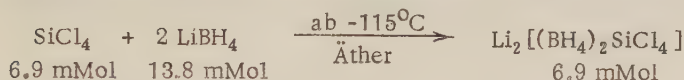
Der Filtratrückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 15.27 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 3.2 mMol B, 5.22 mMol Si, und 9.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 6.1 mMol HCl und 2.9 mMol $LiCl$.

Das Molverhältnis	Li	:	H	:	B	:	Si	:	Cl-ges.	:	Cl-hydrol.
betrug somit	2.9	:	15.27	:	3.2	:	5.22	:	9.0	:	6.1
oder	0.97	:	5.09	:	1.07	:	1.74	:	3.0	:	2.03.

Die erwartete Komplexverbindung $Li[H_3BSiHCl_2]$ entstand demnach nicht. Der Rückstand setzte sich vielmehr aus etwa 3 mMol $Li[H_3BSiCl_3]$ und etwa 2 mMol SiH_2 , das noch etwas Borwasserstoff enthielt, zusammen.

Bilanz: gefunden: 20.5 mMol B = 100.0%,
 5.79 mMol Si = 83.9%,
 81.63 mMol H = 98.6%,
 27.6 mMol Cl = 100.0%,
 20.7 mMol Li = 100.0%.

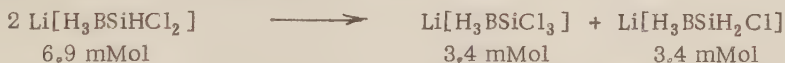
Ergebnis: SiCl_4 reagierte mit 3 Mol LiBH_4 in folgenden Schritten:



Ab 0°C wurde $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ vom restlichen LiBH_4 hydriert:



Die nach dieser Reaktionsgleichung erwartete Komplexverbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiHCl}_2]$ liess sich nicht isolieren, sie disproportionierte sich offensichtlich gemäss



Hiernach war die Bildung von $6.9 + 6.9 + 1.7 = 15.5 \text{ mMol BH}_3$ zu erwarten (gef. 15.8 mMol). Das feste Reaktionsprodukt musste aus $3.4 \text{ mMol Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ und $1.7 \text{ mMol H}_3\text{B}(\text{SiH}_2)_2$ (zerfallend in $\text{BH}_3 + (\text{SiH}_2)_x$) bestehen. Gefunden wurden $2.9 \text{ mMol Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, $0.4 + 1.1 + (3.2 - 2.9) = 1.8 \text{ mMol BH}_3$ und $[0.57 + (5.22 - 2.9)] : 2 = 1.5 \text{ mMol (SiH}_2)_x$.

f) Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in Tetrahydrofuran

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 in THF bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Zur Reaktion diente die in Abb. 3 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 7.95 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
 15.2 mMol LiBH_4 ,
 30 ml THF,
 Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.91$.

Durchführung: Zu der Lösung von LiBH_4 in THF wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur SiCl_4 destilliert, dasselbe vorsichtig zur eingefrorenen LiBH_4 -Lösung geschmolzen, und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Druck-Temperaturverlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-108°C	2 mm	Die Lösung schmilzt unter leichter H_2 -Entwicklung.
15	-104°C	8 mm	die Lösung ist trübe. Es scheidet sich langsam ein kristallines Produkt aus ($\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$). Beim Mischen der Reaktionspartner bildeten sich 0.3 mMol H_2 (abgepumpt).
30	-97°C	0 mm	es sind keine flüchtigen Produkte gebildet worden.
45	-92°C	0 mm	keine flüchtigen Bestandteile vorh.
60	-86°C	0 mm	" " " "
90	-75°C	0 mm	" " " "
110	-68°C	1 mm	die ersten Spuren Destillat bilden sich.
230	-50°C	4 mm	Lösung ist klar über geringer Menge von kristallinem Niederschlag.
320	-30°C	11 mm	der Niederschlag ($\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$) löst sich langsam.
350	-10°C	31 mm	der Niederschlag ($\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$) löst sich langsam.
360	0°C	55 mm	(die 0°-Tension von reinem THF ist 48 mm.)
400	0°C	75 mm	Niederschlag löst sich unter Gasentwicklung.
430	25°C -196°C	145 mm	immer noch leichte Gasentwicklung. bis zu diesem Zeitpunkt bildeten sich 1.45 mMol H_2 (abgepumpt).
460	0°C	52 mm	

Die Lösung wurde jetzt 2 Stunden lang auf 25°C erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Bis zu diesem Zeitpunkt hatten sich insgesamt 3.94 mMol H₂ gebildet, beim Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile entstanden noch 0.42 mMol H₂. Die gesamte Wasserstoffentwicklung betrug somit 3.94 + 0.42 = 4.36 mMol H₂.

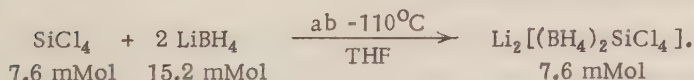
Die flüchtigen Bestandteile wurden zwischen -93°C und -28°C Badtemperatur abdestilliert (Destillat). Bei -28°C blieb ein kristallines Produkt neben einer farblosen Lösung von etwa 2 ml zurück (Rückstand).

Das Destillat ergab bei der Zersetzung mit Methanol 7.53 mMol H₂. Aus der zersetzten Lösung liessen sich bei einer Badtemperatur von -120°C 0.89 mMol SiH₄ (11.2%) abdestillieren. Das Solvolysat enthielt 0.7 mMol B, 3.1 mMol Si (39%) und 4.0 mMol Cl. Das Destillat bestand somit aus 0.7 mMol BH₃, 0.89 mMol SiH₄, 3.1 mMol Chlorsilanen (insgesamt waren 0.89 + 3.1 = 3.99 mMol Si-Verbindungen = 50.2% des angewandten Si im Destillat) und THF.

Der Rückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 37.83 mMol H₂. Das Solvolysat enthielt 13.8 mMol B, 3.53 mMol Si (44.4%) und 27.8 mMol Cl-gesamt, davon waren 15.2 mMol LiCl und 12.6 mMol HCl. Der Rückstand setzte sich demnach neben THF aus etwa 3.53 mMol Li[H₃BSiCl₃], 11.67 mMol LiCl, 9.08 mMol BH₃·THF und 1.2 mMol BCl₃ zusammen.

<u>Bilanz:</u>	gefunden	57.64 mMol H	=	94.8%,
		14.5 mMol B	=	95.4%,
		7.52 mMol Si	=	94.6%,
		31.8 mMol Cl	=	100.0%,
		15.2 mMol Li	=	100.0%.

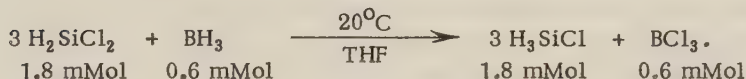
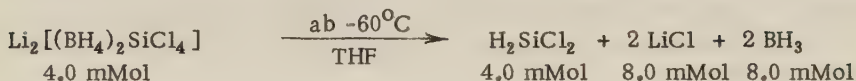
Ergebnis: SiCl₄ reagierte in THF mit 2 Mol LiBH₄ zunächst zu der in THF verhältnismässig gut löslichen Komplexverbindung Li₂[(BH₄)₂SiCl₄]:



Rund die Hälfte dieses Adduktes spaltete beim Erwärmen in THF ab etwa 0°C Wasserstoff ab und bildete Li[H₃BSiCl₃]:



Aus der anderen Hälfte entstand ein Chlorsilangemisch:



Versuch 26

Zweck: Partielle Hydrierung von SiCl_4 mit 2 Mol LiBH_4 in THF.

Apparatur: Analog Versuch 25.

Einsatz: 5,55 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
11,2 mMol LiBH_4 ,
10 ml THF,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2,02$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 25. Die Reaktionspartner bildeten bei -105°C einen kristallinen Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, der sich langsam absetzte. Die Reaktionspartner wurden innerhalb von 2 Stunden auf -53°C erwärmt. Die Tension betrug bei dieser Temperatur 6 mm. Während 6 Stunden wurden zwischen -53°C und -30°C Badtemperatur alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert, Destillat I. Der Rückstand sah bei dieser Temperatur weiss und kristallin aus.

Destillat I hatte eine 0° -Tension von 56-57 mm - reines THF hat 48 mm - und ergab bei der Zersetzung mit Methanol 39,56 mMol H_2 (unvollständig). Das Hydrolysat enthielt 10,7 mMol B (95,5%), 5,28 mMol Si (95%) und 10,7 mMol Cl.

Destillat I bestand somit aus 10,7 mMol BH_3 und 5,28 mMol Chlorsilan neben THF.

Das Molverhältnis gebildetes BH_3 : gebild. Chlorsilan betrug hiernach $10,7 : 5,28 = 2,02 : 1,0$.

Das Molverhältnis Si : Cl : H-gef. : H-ber.
 betrug in dem ge-
 bildeten Chlorsilan 5.28 : 10.7 : 7.46 : 10.7
 oder 1.0 : 2.03 : 1.41 : 2.03.

(H-gef. = $39.56 - 3 \times 10.7 = 7.46$). Das gebildete Chlorsilan bestand demnach gemäss dem Molverhältnis Si : Cl = 1 : 2 nur aus Dichlorsilan H_2SiCl_2 . Eine Hydrierung dieser Verbindung durch das gleichzeitig gebildete Diboran fand unterhalb -30°C nicht statt, da das Auftreten von H_3SiCl oder SiH_4 nicht beobachtet wurde. Die Bildung von SiH_4 hätte sich z.B. durch einen bedeutenden Tensionsanstieg bemerkbar machen müssen, da SiH_4 in THF bei 0°C nur sehr wenig löslich ist.

Der Rückstand wurde bis 20°C erwärmt, weitere flüchtige Anteile wurden in Destillat II gesammelt. Destillat II hatte eine 0° -Tension von 52 mm und ergab bei der Zersetzung mit Methanol 0.12 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.06 mMol B.

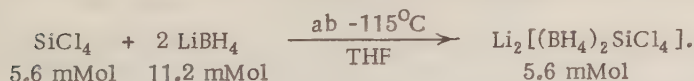
Destillat II bestand somit fast nur aus THF.

Der weisse Rückstand, der nach Abdestillation aller flüchtigen Bestandteile übrig geblieben war, ergab bei der Zersetzung mit Methanol 0.3 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 0.2 mMol B und 11.5 mMol Cl-gesamt, davon waren 11.2 mMol LiCl und 0.3 mMol HCl. Silicium wurde nicht bestimmt.

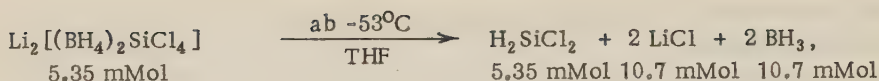
Der Rückstand bestand somit fast nur aus LiCl (11.2 mMol).

Bilanz: gefunden 39.98 mMol H = 89.2%,
 10.96 mMol B = 97.9%,
 5.28 mMol Si = 95.1%,
 11.2 mMol Li = 100.0%,
 22.2 mMol Cl = 100.0%.

Ergebnis: SiCl_4 reagierte in THF mit 2 Mol LiBH_4 zunächst zu $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$:



Dieser Komplex dissoziierte sich ab etwa -53°C in H_2SiCl_2 , BH_3 und LiCl:



wobei das H_2SiCl_2 und $(\text{BH}_3)_2$ zum Unterschied von Versuch 25 dauernd abgepumpt wurde, um die H_2SiCl_2 -Abgabe zu erleichtern. Eine Trennung des abdestillierten Gemisches von $(\text{BH}_3)_2$ und H_2SiCl_2 ist bei -30°C nicht möglich, da beide gemeinsam übergehen. Mit dieser Reaktion von SiCl_4 mit LiBH_4 in THF gelingt die partielle Hydrierung von SiCl_4 zu H_2SiCl_2 fast quantitativ.

Versuch 27

Zweck: Darstellung von H_2SiCl_2 aus SiCl_4 und 2 Mol LiBH_4 in THF bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Analog Versuch 25.

Einsatz: 4,9 mMol SiCl_4 , tensionsrein,
9,85 mMol LiBH_4 ,
12 ml THF,
Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2,1$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte zunächst analog Versuch 25. Die Reaktionspartner bildeten bei etwa -105°C einen kristallinen Niederschlag von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$. Zwischen -60°C und -50°C Badtemperatur wurden innerhalb einer Stunde die ersten flüchtigen Reaktionsprodukte abdestilliert, Destillat I.

Innerhalb von weiteren 1,5 Stunden wurde bei denselben Destillationstemperaturen Destillat II aufgefangen.

Der Rest der flüchtigen Produkte zwischen -50°C und 20°C Badtemperatur ergab Destillat III.

Destillat I (-60° bis -50°C Badtemperatur) hatte eine 0° -Tension von 82-83 mm, bestand aus etwa 3-4 ml Flüssigkeit und ergab bei der Zersetzung mit Methanol 12,01 mMol H_2 (unvollständig). Das Hydrolysat enthielt 2,6 mMol B (26,4% des Bors), 3,6 mMol Si (73,5% des Siciums) und 7,4 mMol HCl.

Das Molverhältnis H : B : Si : Cl
betrug somit 12,01 : 2,6 : 3,6 : 7,4
3,34 : 0,72 : 1,0 : 2,06.

Das Molverhältnis Si : Cl war hiernach wie in Versuch 26 = 1 : 2.

Destillat I bestand demnach aus 3.6 mMol H_2SiCl_2 , 2.6 mMol BH_3 und etwas THF. Durch kurzzeitige Destillation der Reaktionsprodukte unterhalb -50°C liess sich also H_2SiCl_2 gegenüber $(\text{BH}_3)_2$ wesentlich anreichern (vgl. Versuch 26), da BH_3 mit THF eine Additionsverbindung bildet¹⁴, die bei -50°C nur wenig flüchtig ist. Die Tatsache, dass das Molverhältnis von Si : Cl = 1 : 2 betrug, beweist, dass nur H_2SiCl_2 entstand, da sich bei Bildung eines Silangemisches die leichtflüchtigen Silane H_3SiCl und SiH_4 bei der Destillation unterhalb von -50°C hätten anreichern müssen, abgesehen davon, dass sie sich durch einen bedeutenden Tensionsanstieg hätten bemerkbar machen müssen.

Destillat II (-60° bis -50°C Badtemperatur hatte eine 0° -Tension von 70 mm, bestand aus etwa 2 ml Flüssigkeit und ergab bei der Zersetzung mit Methanol 5.37 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 1.65 mMol B, 0.33 mMol Si (unvollständig) und 0.9 mMol HCl.

Destillat II bestand hiernach aus THF, 1.65 mMol BH_3 und wahrscheinlich 0.45 mMol H_2SiCl_2 .

Destillat III (-50° bis $+20^\circ\text{C}$ Badtemperatur) hatte eine 0° -Tension von 64-66 mm und bestand aus etwa 4-5 ml Flüssigkeit. Destillat III enthielt nach der Zersetzung mit Methanol 5.25 mMol B, 0.38 mMol Si und 1.3 mMol HCl.

Destillat III bestand hiernach aus 5.25 mMol BH_3 , etwas Chlorsilanen und der Hauptmenge des Lösungsmittels THF.

Der weisse Rückstand, der nach Abdestillation aller flüchtiger Bestandteile zurückblieb, enthielt nach der Zersetzung mit Methanol 0.1 mMol B und 10.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 9.85 mMol LiCl und 0.15 mMol HCl.

Der Rückstand bestand somit fast nur aus Lithiumchlorid (9.85 mMol).

Bilanz: gefunden

9.6 mMol B	=	97.5%,
4.31 mMol Si	=	88.0%,
19.6 mMol Cl	=	100.0%,
9.85 mMol Li	=	100.0%.

Ergebnis: Die Darstellung von H_2SiCl_2 aus SiCl_4 und 2 Mol LiBH_4 in THF gemäss $\text{SiCl}_4 + 2 \text{LiBH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SiCl}_2 + (\text{BH}_3)_2 + 2 \text{LiCl}$ gelingt unterhalb von -50°C bei einstündigem Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte in einer Ausbeute von 73.5% des Siliciums neben 24.6% des Bors als $(\text{BH}_3)_2$. Durch einmalige fraktionierte Destillation aus einem Bad zwischen -60°C und -50°C findet somit bereits eine sehr beachtliche Anreicherung des gebildeten H_2SiCl_2 gegenüber dem gleichzeitig in äquimolekularer Menge gebildeten $(\text{BH}_3)_2$ statt.

V. Reaktionen mit SiHCl_3

Einwirkung von SiHCl_3 auf LiBH_4 in Diäthyläther

Versuch 28

Zweck: Umsetzung von SiHCl_3 mit 2 Mol LiBH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Zur Reaktion diene die in Abb. 3 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 5.73 mMol SiHCl_3 , tensionsrein,
 11.9 mMol LiBH_4 ,
 15 ml Diäthyläther,
 Molverhältnis $\text{SiHCl}_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2.08$.

Durchführung: Zu der ätherischen LiBH_4 -Lösung wurde SiHCl_3 aus einem Messgefäß der HV-Apparatur kondensiert, und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Temperaturverlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-108°C	3 mm	die LiBH_4 -Lösung schmilzt noch.
5	-107°C	4 mm	ein voluminöser weisser Niederschlag hat sich gebildet, $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$.
20	-106°C	4 mm	weisser Niederschlag vorhanden.
35	-100°C	5 mm	Destillationsbeginn, da die ersten Spuren flüchtiger Produkte vorhanden sind.
65	-95°C		Destillat vorhanden, vorübergehend heftige Destillation beobachtbar.
90	-93°C		der weisse Rückstand ist stark verspritzt.
110	-90°C		die Destillation hat nachgelassen, normale geringe Destillation entsprechend der herrschenden Temperatur.
130	-87°C		der weisse Niederschlag hat sich verändert, er sieht jetzt deutlich kristallin aus.
150	-84°C		die Destillation wurde abgebrochen.

Während dieser Reaktion entstanden 0.2 mMol H_2

Die abdestillierten leichtflüchtigen Bestandteile wurden zusammen mit dem bei -84°C vorhandenen Rückstand durch fraktionierte Destillation und Kondensation in 4 Fraktionen getrennt. Die Temperaturen der vorgelegten Kältebäder betrugen:

Bad I	Bad II	Bad III	Bad IV
-80° bis $+20^{\circ}\text{C}$	-140°C	fl. Luft	fl. Stickstoff
Rückstand	Destillat III	Destillat II	Destillat I.

Destillat I bestand aus 3.07 mMol SiH_4 (53.6% des Siliciums), die volumetrisch bestimmt wurden.

Destillat II ergab bei der Zersetzung mit Methanol 23.0 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 7.6 mMol B; Silicium und Chlorid waren nicht enthalten.

Destillat II bestand hiernach aus 7.6 mMol BH_3 (als $(\text{BH}_3)_2$).

Destillat III ergab bei der Zersetzung mit methanolischer Kalilauge 17.2 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 4.0 mMol B, 2.53 mMol Si (44.2% des Siliciums) und 5.2 mMol Cl.

Nach Abzug von 4 mMol BH_3 beträgt das Molverhältnis

$$\text{H} : \text{Si} : \text{Cl} = 5.2 : 2.53 : 5.2 \quad \text{oder} \\ 2.0 : 0.97 : 2.0$$

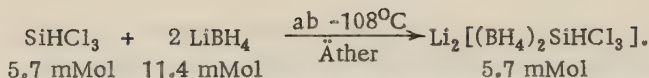
Destillat III bestand hiernach neben Äther aus 4.0 mMol BH_3 und $5.2 : 2 = 2.6$ mMol H_2SiCl_2 (45.4%, nach dem gefundenen Si 44.2% des Siliciums).

Der weisse Rückstand, der nach Abdestillation aller flüchtiger Bestandteile zurückblieb, enthielt nach der Zersetzung mit Methanol 0.05 mMol B und 12.0 mMol Cl-gesamt, davon waren 11.9 mMol LiCl und 0.1 mMol HCl.

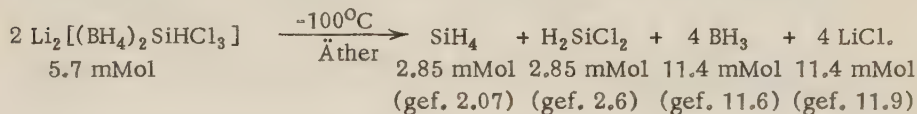
Der Rückstand bestand somit fast nur aus Lithiumchlorid (11.9 mMol).

<u>Bilanz:</u> gefunden	52.88 mMol H	=	99.2%,
	11.65 mMol B	=	97.9%,
	5.6 mMol Si	=	97.6%,
	11.9 mMol Li	=	100.0%,
	17.2 mMol Cl	=	100.0%.

Ergebnis: SiHCl_3 reagierte in Diäthyläther mit 2 Mol LiBH_4 zunächst zu dem Addukt $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$:



Ab etwa -100°C spaltete diese Verbindung BH_3 und LiCl ab. Dabei entstand durch Disproportionierung des zu erwartenden Monochlorsilans H_3SiCl ein Gemisch von gleichen Teilen SiH_4 und H_2SiCl_2 :



Monochlorsilan, das aus Analogiegründen zu erwarten wäre, lässt sich somit auf diese Weise nicht darstellen.

Der angewandte Überschuss von $11.9 - 11.4 = 0.5 \text{ mMol LiBH}_4$ reagierte mit H_2SiCl_2 gemäss $\text{H}_2\text{SiCl}_2 + 2 \text{LiBH}_4 \longrightarrow 2 \text{LiCl} + \text{SiH}_4 + 2 \text{BH}_3$ und gab damit zur Mehrbildung von 0.25 mMol SiH_4 und 0.5 mMol LiCl und zu einer Minderung von $0.25 \text{ mMol H}_2\text{SiCl}_2$ veranlassung.

VI. Reaktionen mit SiF_4

1) Einwirkung von SiF_4 auf LiAlH_4

Versuch 29

Zweck: Umsetzung von SiF_4 mit überschüssigem LiAlH_4 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Zur Reaktion diene die in Abb. 3 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 5.49 mMol SiF_4 ,
 32.9 mMol LiAlH_4 ,
 40 ml Diäthyläther,
 Molverhältnis $\text{SiF}_4 : \text{LiAlH}_4 = 1 : 6$.

Durchführung: Zu der ätherischen LiAlH_4 -Lösung wurde aus einem Messgefäss der HV-Apparatur SiF_4 kondensiert, und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-114°C	12 mm	die Lösung schmilzt noch.
10	-113°C	42 mm	ein weisser Niederschlag hat sich gebildet ($\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiF}_4]$).
40	-110°C	80 mm	Druckanstieg infolge SiH_4 -Bildung
70	-100°C	108 mm	" " " "
110	-50°C	117 mm	eine 2. trübe Schicht hat sich gebildet.
130	0°C	278 mm	
150	24°C	500 mm	über grauem Niederschlag sind deutlich 2 Schichten zu erkennen, aus der oberen Schicht flockt ein weisses Produkt aus (AlH_3).

0.13 mMol H_2 hatten sich bei der Reaktion gebildet.

Das gebildete SiH_4 wurde aus einem Bad von -122°C destilliert und volumetrisch bestimmt. 5.2 mMol SiH_4 (94.7%) konnten isoliert werden.

Ergebnis: SiF_4 wird von überschüssigem LiAlH_4 in Diäthyläther ab etwa -110°C gemäss der Bruttogleichung $\text{SiF}_4 + 4 \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{SiH}_4 + 4 \text{LiF} + 4 \text{AlH}_3$ praktisch quantitativ zu SiH_4 hydriert.

2) Einwirkung von SiF_4 auf LiBH_4

Versuch 30

Zweck: Umsetzung von SiF_4 mit 2 Mol LiBH_4 in Diäthyläther unterhalb von -50°C.

Apparatur: Zur Reaktion diene die in Abb. 3 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 9.03 mMol SiF_4 ,
18.4 mMol LiBH_4 ,
25 ml Äther,
Molverhältnis $\text{SiF}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2$.

Durchführung: Zu der ätherischen LiBH_4 -Lösung wurde aus einem Messgefäss der HV-Apparatur SiF_4 kondensiert, und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Druck-Temperatur-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-125°C	3 mm	die Lösung ist noch gefroren, SiF ₄ verdampft.
15	-120°C	26 mm	die Lösung ist noch gefroren, SiF ₄ verdampft.
20	-114°C	48 mm	die LiBH ₄ -Lösung schmilzt, SiF ₄ verdampft.
50	-107°C	69 mm	die Lösung ist geschmolzen, gleichzeitig bildet sich ein voluminöser weisser Niederschlag von Li ₂ [(BH ₄) ₂ SiF ₄].
70	-102°C	62 mm	Druckabnahme infolge SiF ₄ -Absorption und Bildung von Li ₂ [(BH ₄) ₂ SiF ₄].
80	-99°C	57 mm	SiF ₄ -Absorption.
95	-96°C	59 mm	Druckzunahme infolge H ₂ -Bildung.
120	-92°C	74 mm	Reaktionspartner eingefroren und 0.81 mMol H ₂ abgepumpt.
180	-100°C	47 mm	voluminöser Niederschlag noch vorhanden.
205	-90°C	52 mm	
220	-80°C	75 mm	Niederschlag setzt sich ab.
270	-72°C	89 mm	Niederschlag gast etwas.
280	-65°C	103 mm	
315	-55°C	124 mm	Niederschlag wird glasig durchscheinend.
330	-53°C	130 mm	die Reaktionspartner wurden wieder eingefroren und 1.5 mMol H ₂ abgepumpt.
360	-115°C	24 mm	ein weisser Niederschlag ist vorhanden.

Aus einem Bad von -115°C wurden 2.56 mMol nicht umgesetztes SiF₄ abdestilliert, Destillat I. Die Bestimmung erfolgte volumetrisch.

Die übrigen flüchtigen Bestandteile wurden zwischen -70°C und 20°C Badtemperatur abdestilliert, Destillat II. Dabei entstanden noch 0.16 mMol H₂.

Insgesamt bildeten sich während der Reaktion $0.81 + 1.5 + 0.16 = 2.47$ mMol H₂.

Destillat II hatte eine 0°-Tension von 400 mm, die aber infolge Wasserstoffbildung langsam auf 475 mm anstieg. Destillat II ergab bei der Zersetzung mit Methanol 16.64 mMol H₂. Das Hydrolysat enthielt 6.14 mMol B, 1.1 mMol Si und 4.4 mMol HF.

Destillat II bestand hiernach aus 6.14 mMol BH_3 , 1.1 mMol nicht umgesetztem SiF_4 und Äther.

Insgesamt reagierten $2.56 + 1.1 = 3.66$ mMol SiF_4 nicht, $9.03 - 3.66 = 5.37$ mMol SiF_4 (59.5%) hatten sich umgesetzt. Das Molverhältnis

	umgesetztes SiF_4 : gebildetem BH_3 : gebildetem H_2					
betrug	5.37	:	6.14	:	2.47	
oder	1.0	:	1.14	:	0.46.	

Wenn die Reaktion über die Bildung von $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiF}_4]$ verlief, was aus Analogiegründen zu der Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 sehr wahrscheinlich ist, so spaltete die Komplexverbindung $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiF}_4]$ bis $+20^\circ\text{C}$ mehr BH_3 und weniger H_2 ab, als der Reaktionsgleichung



entsprach.

Man darf deshalb annehmen, dass neben $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiF}_3]$ noch der Komplex $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$ entstand:



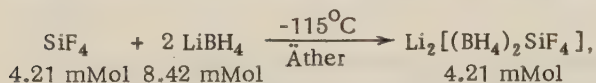
Der nach Abdestillation aller flüchtigen Bestandteile zurückgebliebene weisse Rückstand ergab bei der Zersetzung mit Methanol 49.13 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 12.3 mMol B, 1.54 mMol Si (unvollständig, der berechnete Wert für Si beträgt 5.4 mMol) und 21.5 mMol F-gesamt, davon waren 3.1 mMol HF und 18.4 mMol LiF, durch gravimetrische Bestimmung wurden 21.2 mMol F-gesamt gefunden.

Der Rückstand enthielt hiernach neben nicht umgesetztem LiBH_4 wahrscheinlich $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$ und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiF}_3]$ (s. unten).

<u>Bilanz:</u> gefunden	70.71 mMol H	=	96.1%,
	18.44 mMol B	=	100.0%,
	5.2 mMol Si	=	57.6%,
	36.14 mMol F	=	100.0%,
	18.4 mMol Li	=	100.0%.

Nimmt man an, dass die Umsetzung von SiF_4 mit LiBH_4 in Äther analog der Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 verläuft, und berücksichtigt man, dass hier noch anscheinend infolge ihrer grösseren Beständigkeit die Verbindung $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$ entsteht, und dass weiter das gebildete LiF mit überschüssigem SiF_4 sofort

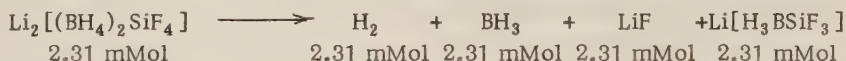
$\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ bildet, so erhält man folgende Reaktionsaufteilung:



davon zerfielen 1.9 mMol nach

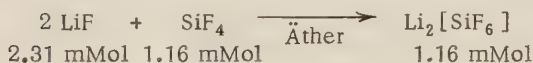


und 2.31 mMol nach



(2.31 = 0.81 + 1.5 mMol ist die H_2 -Menge, die vor Abdestillation flüchtiger Produkte entstand).

Das gebildete LiF reagierte sofort mit SiF_4 weiter nach



Danach reagierten insgesamt $4.21 + 1.16 = 5.37$ mMol SiF_4 mit 8.42 mMol LiBH_4 ; $18.4 - 8.42 = 9.98$ mMol LiBH_4 wurden nicht umgesetzt. Es bildeten sich 2.31 mMol H_2 und $3.8 + 2.31 = 6.11$ mMol BH_3 (gefunden wurden 6.14 mMol BH_3).

Der Rückstand würde sich danach aus 1.9 mMol $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_4]$, 2.31 mMol $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiF}_3]$, 1.16 mMol $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ und 9.98 mMol LiBH_4 zusammensetzen, die bei der Hydrolyse 50.6 mMol H_2 ergeben sollten (gefunden wurden 49.13 mMol H_2). Nach dieser Berechnung sollte sich das Hydrolysat aus $2.31 + 9.98 = 12.29$ mMol B, $1.9 + 2.31 + 1.16 = 5.37$ mMol Si, $4 \times 1.9 + 3 \times 2.31 + 6 \times 1.16 = 21.49$ mMol F, $2 \times 1.9 + 2.31 + 2 \times 1.16 + 9.98 = 18.41$ mMol Li und $21.49 - 18.41 = 3.08$ mMol HF zusammensetzen, gefunden wurden 12.3 mMol B, 21.5 mMol F, 18.4 mMol Li und 3.1 mMol HF. Wie die gute Übereinstimmung andeutet, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass sich der Rückstand tatsächlich aus diesen Produkten zusammensetzte, und dass damit der skizzierte Reaktionsablauf beschriftet wurde.

Ergebnis: SiF_4 reagierte mit 2 Mol LiBH_4 in Diäthyläther unterhalb von -50°C teils unter Bildung von BH_3 und $\text{Li}_2[\text{H}_2\text{SiF}_6]$, teils unter Bildung von H_2 , BH_3 , LiF, und $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiF}_3]$. Das gebildete LiF setzte sich mit unverbrauchtem SiF_4 zu $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ um.

Versuch 31

Zweck: Umsetzung von SiF_4 mit 4 Mol LiBH_4 in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei 78°C .

Apparatur: Zur Reaktion diente die in Abb. 2 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 6.93 mMol SiF_4 ,
26.8 mMol LiBH_4 ,
Molverhältnis $\text{SiF}_4 : \text{LiBH}_4 = 1 : 3.87$.

Durchführung: Die ätherische LiBH_4 -Lösung wurde im Reaktionsgefäß vom Lösungsmittel befreit, SiF_4 aus einem Messgefäß der HV-Apparatur einkondensiert, das Gefäß abgeschmolzen und 20 Stunden lang auf 78°C erhitzt.

Nach etwa 7-8 Stunden Reaktionszeit hatte sich das weisse LiBH_4 in ein schwach gelb gefärbtes Produkt verwandelt.

8.94 mMol H_2 hatten sich während der Reaktion gebildet.

Die flüchtigen Bestandteile wurden durch Destillation (Bäder von -118°C und -196°C) in eine leichter flüchtige Fraktion, Destillat I, und eine schwerer flüchtige Fraktion, Destillat II, getrennt.

Destillat I ergab bei der Zersetzung mit reinem Methanol 5.65 mMol H_2 und mit methanolischer Kalilauge zusätzlich 7.3 mMol H_2 , insgesamt entstanden 12.95 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 1.85 mMol B und 1.82 mMol Si (26,3%).

Destillat I bestand hiernach aus 1.85 mMol BH_3 und 1.82 mMol SiH_4 .

Destillat II, das bei etwa -50°C sublimierte und das bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzen war, ergab bei der Zersetzung mit Methanol 8.68 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 3.35 mMol B und 0.003 mMol Si. Das Molverhältnis B : H betrug $1 : 2.59$. Für B_5H_9 beträgt das Molverhältnis B : H = $1 : 2.4$, B_5H_9 hat einen Schmelzpunkt von -46.6°C .

Destillat II bestand sehr wahrscheinlich aus $3.35 : 5 = 0.67$ mMol B_5H_9 .

Der gelbe Rückstand wurde 3 Mal mit 30 ml Äther bei 20°C extrahiert: Filtrate I, II und III. Der zurückbleibende Rückstand war gelb gefärbt.

Filtrat I ergab nach Abdestillation des Äthers bei der Zersetzung mit Methanol 50.31 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 12.0 mMol LiOH, 12.1 mMol B und 0.2 mMol Si.

Filtrat I bestand also wohl aus etwa 12.4 mMol LiBH_4 und einer geringen Menge einer wahrscheinlich fluorhaltigen Si-Verbindung (0.2 mMol).

Filtrat II enthielt noch 2.2 mMol LiBH_4 und Filtrat III 0.16 mMol LiBH_4 .
 $12.4 + 2.2 + 0.16 = 14.76$ mMol LiBH_4 waren nicht umgesetzt worden, $26.8 - 14.76 = 12.04$ mMol LiBH_4 hatten reagiert.

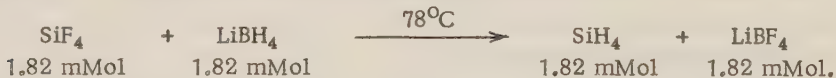
Das Molverhältnis umgesetztes SiF_4 : umgesetztem LiBH_4 betrug 6.93 : 12.04
 $= 1 : 1.74$,

Der gelbe Rückstand bildete beim trockenen Erhitzen schwarze Körner (elementares Silicium und Bor), die von einer weissen Schmelze umhüllt waren (LiF). Das Produkt löste sich in Wasser unter leichter Gasentwicklung.

Eine Einwaage von 68.4 mg Substanz ergab bei der Hydrolyse 1.3 mMol HF , 0.1 mMol B (unvollständig) und 0.21 mMol Si (unvollständig).

Eine Einwaage von 590 mg Substanz gab in Methanol eine klare Lösung, dabei bildeten sich 1.7 mMol H_2 . Das Hydrolysat enthielt 11.2 mMol HF , 0.8 mMol B und 2.0 mMol Si (unvollständig).

Man darf wohl sicher annehmen, dass das bei der Umsetzung von SiF_4 mit LiBH_4 bei 78°C gebildete SiH_4 nach folgender Reaktion entstand



Das Molverhältnis des restlichen umgesetzten SiF_4 und LiBH_4 beträgt dann
 $5.11 (= 6.93 - 1.82) : 10.22 (= 12.04 - 1.82) = 1.0 : 2.0$.

Nimmt man an, dass dieses SiF_4 mit LiBH_4 gemäss $\text{SiF}_4 + 2 \text{LiBH}_4 \longrightarrow \text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiF}_4] \xrightarrow{-\text{LiF}, -\text{BH}_3} \text{Li}[\text{H}_3\text{BSiF}_3] \xrightarrow{-\text{LiF}, -\text{B}_x\text{H}_y, -\text{H}_2} \text{SiF}_2$ zu SiF_2 -Verbindungen reagiert hat (dies ist deshalb wahrscheinlich, da die beiden Komplexverbindungen sicher nicht bis 78°C beständig sind), so würde man neben einem hypothetischen $(\text{SiF}_2)_x$ von 5.11 mMol Si-Einheiten noch 10.22 mMol LiF und 5.11 mMol polymere BH -Verbindungen B_xH_y im Rückstand erhalten neben 5.11 mMol flüchtigen Borverbindungen (gefunden wurden $1.85 + 3.35 = 5.2$ mMol flüchtige Borverbindungen) und einer grösseren Menge Wasserstoff (gefunden wurden 8.94 mMol H_2).

Danach würde sich der Rückstand aus

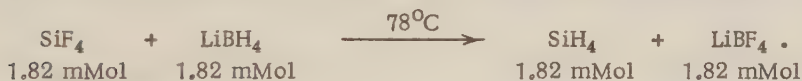
1.82 mMol LiBF_4	=	5.46 mMol HF	=	170.65 mg,
10.22 mMol LiF	=			265.11 mg,
5.11 mMol (SiF_2)	=	10.22 mMol HF	=	337.72 mg und
5.11 mMol (BH)			=	60.44 mg zusammen-
setzen,		15.68 mMol HF		833.91 mg

die 833.91 mg wiegen und die bei der Hydrolyse 15.68 mMol HF ergeben würden. Eine Einwaage von 590 mg davon würde bei der Hydrolyse 11.09 mMol HF ergeben (gefunden wurden 11.2 mMol HF) und 68.4 mg würden 1.29 mMol HF ergeben (gefunden 1.3 mMol HF). Wie die Übereinstimmung andeutet, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den skizzierten Reaktionsweg.

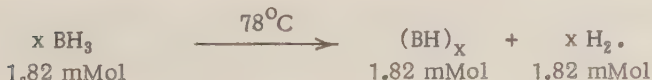
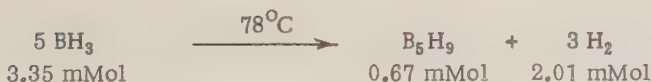
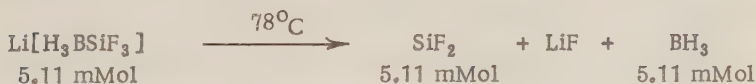
Bilanz: gefunden 100.32 mMol H = 93.6%,
 20.56 mMol B = 76.7%,
 4.23 mMol Si = 61.0%,
 24.54 mMol F = 88.5%,
 26.80 mMol Li = 100.0%.

Ergebnis: SiF₄ reagierte mit 4 Mol LiBH₄ in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei 78°C zu SiH₄ (26.3% des Siliciums), borwasserstoffhaltigen SiF₂-Polymeren (73.7%), H₂, B₂H₆, B₅H₉, LiBF₄, LiF und höheren Borwasserstoffen (BH)_x.

Im einzelnen werden wohl folgende Reaktionen stattgefunden haben:



Das restliche SiF₄ (6.93 - 1.82 = 5.11 mMol) reagierte gemäss



Danach entstanden 5.11 + 2.01 + 1.82 = 8.94 mMol H₂, gefunden wurden 8.94 mMol H₂. Inwieweit das gebildete SiF₂-Produkt LiF bzw. (BH)_x gebunden enthielt, kann nicht entschieden werden.

3) Einwirkung von SiF_4 auf LiCH_3

Versuch 32

Zweck: Umsetzung von SiF_4 mit LiCH_3 in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen.

Apparatur: Zur Reaktion diene die in Abb. 3 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 16.0 mMol SiF_4 ,
 23.06 mMol LiCH_3 ,
 20 ml Diäthyläther,
 Molverhältnis $\text{SiF}_4 : \text{LiCH}_3 = 1 : 1.44$.

Durchführung: Zu der ätherischen LiCH_3 -Lösung wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur SiF_4 kondensiert, und die Reaktionspartner langsam erwärmt. Der Temperatur-Druck-Verlauf war:

Zeit (Min.)	Temperatur	Druck	Beobachtung
0	-117°C	32 mm	die LiCH_3 -Lösung ist noch gefroren.
10	-116°C	60 mm	" " " " " "
740	-60°C	164 mm	ein krustiger, weisser Niederschlag ($\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_4]$) ist vorhanden.
790	-56°C	179 mm	der Niederschlag gibt etwas Gas ab.
820	-35°C	220 mm	der weisse Niederschlag ist unverändert.

Die Reaktionspartner wurden nun auf 20°C erwärmt. Zwischen 0°C und 20°C bildete sich langsam ein voluminöses, gallertiges Produkt, gleichzeitig verschwand der krustige, weisse Niederschlag. Der Äther liess sich von dem gallertigen Produkt durch eine G_3 -Fritte nicht abfiltrieren.

Während der Umsetzung bildeten sich 0.32 mMol eines in flüssigem Stickstoff nicht kondensierbaren Gases.

Aus einem Bad von -115°C wurden 2.6 mMol nicht umgesetztes SiF_4 abdestilliert (volumetrische Bestimmung), eine Hydrolyse davon ergab 9.9 mMol HF, das sind 2.5 mMol SiF_4 .

Die übrigen flüchtigen Produkte wurden zwischen -50°C und +50°C abdestilliert. Es hinterblieb ein weisser, voluminöser Rückstand.

Das Destillat, das eine 0°-Tension von 208 mm hatte - reiner Diäthyläther hat 183 mm - enthielt noch 0.66 mMol nicht umgesetztes SiF_4 neben Äther und $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, das vom Äther nicht abgetrennt werden konnte.

Insgesamt hatten $2.5 + 0.66 = 3.16$ mMol SiF_4 nicht reagiert. Das Molverhältnis umgesetztes SiF_4 : eingesetztem LiCH_3 betrug demnach $12.84 (= 16.0 - 3.16)$: 23.06 oder $1 : 1.8$.

Der weisse Rückstand hatte ein Gewicht von 1335 mg. Er roch etwas nach Tetramethylsilan. Eine Einwaage von 584.6 mg löste sich in Wasser nur unvollständig, eine Folge des LiF -Gehaltes. Das Hydrolysat enthielt 12.4 mMol HF , entsprechend einer Gesamtmenge von 28.3 mMol HF . Eine exakte Siliciumbestimmung gelang nicht. Abrauchen mit Flussäure änderte die Zusammensetzung des Rückstandes nicht. Der Rückstand setzte sich danach

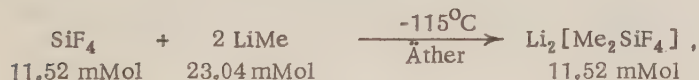
aus 7.08 mMol $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$	= 1104.3 mg
und 8.9 mMol LiF	= 230.9 mg
Gesamtgewicht von	<u>zusammen, die ein</u> 1335.2 mg ergeben.

Bilanz: gefunden 23.06 mMol Li = 100.0%,
 64.02 mMol F = 100.0%.

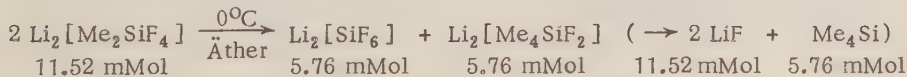
Ergebnis: SiF_4 reagierte mit LiCH_3 in Diäthyläther gemäss der Bruttogleichung



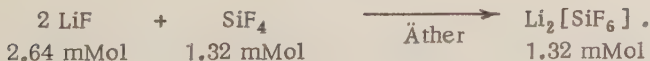
zu $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$, LiF und SiMe_4 . Die Umsetzung verlief mit grosser Wahrscheinlichkeit über die intermediäre Bildung einer Komplexverbindung $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{SiF}_4]$ gemäss



die sich ab etwa 0°C gemäss



disproportionierte. Ein geringer Teil des so gebildeten LiF reagierte mit überschüssigem SiF_4 unter zusätzlicher Bildung von $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ (vgl. Versuch 33) gemäss



4) Einwirkung von SiF_4 auf LiF

Versuch 33

Zweck: Darstellung von $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ aus LiF und SiF_4 in Diäthyläther.

Apparatur: Zur Reaktion diente die in Abb. 2 beschriebene Anordnung.

Einsatz: 14.0 mMol SiF_4 ,
16.25 mMol LiF (421.5 mg),
15 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{SiF}_4 : \text{LiF} = 1 : 1.16$.

Durchführung: Zu einer Aufschlammung von LiF in Äther wurde aus einem Messgefäß der HV-Apparatur SiF_4 kondensiert, das Reaktionsgefäß abgeschmolzen, auf 20°C erwärmt und nach 2 Tagen Reaktionszeit wieder aufgebrochen.

12.83 mMol SiF_4 konnten unverändert bei -115°C abdestilliert werden.
 $14.0 - 12.83 = 1.17$ mMol SiF_4 (8.4%) hatten also reagiert.

Das Molverhältnis umgesetztes $\text{SiF}_4 : \text{eingesetztem LiF}$ betrug $1 : 13.9$ (theor.: $1 : 2$).

Nach Abtrennung des Äthers wurden 543.5 mg Produkt ausgewogen. Eine Einwage von 399.1 mg davon ergab bei der Hydrolyse 3.44 mMol HF, das entspricht $3.44 : 4 = 0.86$ mMol $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$; insgesamt wurden 1.17 mMol $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ gebildet, das sind 14.4% des eingesetzten LiF.

Ergebnis: Überschüssiges SiF_4 reagiert in Diäthyläther mit LiF bei 20°C nur in einem Ausmass von 14.4% des letzteren gemäss $2 \text{ LiF} + \text{SiF}_4 \longrightarrow \text{Li}_2[\text{SiF}_6]$ zu $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$.

D. Zusammenfassung

SiH_4 zerfällt in Gegenwart von LiH bereits bei etwa 200°C unter Bildung von elementarem Silicium und Wasserstoff (ohne merkliche Veränderung des Lithiumhydrids), während es sich bei Abwesenheit von LiH erst bei $470\text{--}500^\circ\text{C}$ zersetzt.

Durch Umsetzung von überschüssigem SiH_4 mit Lithiummethyl LiMe in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen lässt sich gemäss der Bruttogleichung $\text{SiH}_4 + 2 \text{LiMe} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiH}_2 + 2 \text{LiH}$ quantitativ Dimethylsilan darstellen.

Dimethylsilan kann mit SiH_4 in Gegenwart von LiH bei einer Reaktionstemperatur von 100°C in guter Ausbeute zu Monomethylsilan komproportioniert werden: $\text{Me}_2\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow 2 \text{MeSiH}_3$.

Sowohl die Darstellung von Me_2SiH_2 als auch die Darstellung von MeSiH_3 aus letztem Endes SiH_4 und LiMe lassen sich sicher allgemein auf die meisten Lithiumalkyl und -arylverbindungen übertragen.

Während SiH_4 nicht mit Alkalisalzen wie LiF, NH_4Cl oder $\text{KF} \cdot \text{HF}$ reagiert, setzt es sich mit NH_4F zu SiF_4 um: $\text{SiH}_4 + 2 \text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{SiF}_4 + 4 \text{H}_2 + 4 \text{NH}_3$, wobei das SiF_4 teils durch überschüssiges NH_4F ($\text{SiF}_4 + 2 \text{NH}_4\text{F} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), teils durch das gebildete NH_3 ($\text{SiF}_4 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$) gebunden wird.

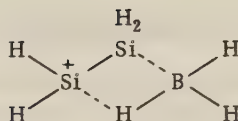
Durch Umsetzung von SiCl_4 mit LiBH_4 in THF bei tiefen Temperaturen gelangt man in guter Ausbeute zu H_2SiCl_2 . Dagegen führt dieselbe Umsetzung in Diäthyläther zu einer komplexen Verbindung der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$, die bei -30°C als Triätherat $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \cdot 3 \text{R}_2\text{O}$ isolierbar ist.

Aus $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ lässt sich mit Trimethylamin NMe_3 in Äther bei -110°C unter Abspaltung von LiCl eine feste Verbindung der Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ darstellen: $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] + \text{NMe}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3 + \text{LiCl}$.

$\text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ wandelt sich im Laufe einiger Tage unter Abspaltung von $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ in eine ölige Flüssigkeit der Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ um: $2 \text{H}_3\text{BSiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3 \rightarrow \text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3 + \text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$.

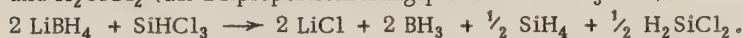
Bei Entzug des Äthers entsteht aus $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3] \cdot 3 \text{R}_2\text{O}$ unter Abspaltung von LiCl und BH_3 eine Substanz der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_5]$, bei der das NMe_3 der vorher erwähnten Verbindung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{NMe}_3$ durch ein Chlor-Ion ersetzt ist.

Durch Hydrierung von $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ gelangt man über die instabile Verbindung $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiH}_2\text{Cl}]$ unter Abspaltung von LiCl zu einem Produkt der Zusammensetzung H_3BSiH_2 , das gemäss $2 \text{H}_3\text{BSiH}_2 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{H}_3\text{BSi}_2\text{H}_4$ unter Abspaltung von BH_3 in eine Verbindung $\text{H}_3\text{BSi}_2\text{H}_4$ übergeht, der man die Konstitution

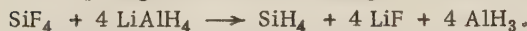


zuerteilen kann.

Die Umsetzung von SiHCl_3 mit $\text{LiBH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{BH}_3$ in Diäthyläther ergibt bereits bei -100°C unter gleichzeitigem Freiwerden von BH_3 die Verbindungen SiH_4 und H_2SiCl_2 (als Disproportionierungsprodukte von H_3SiCl):

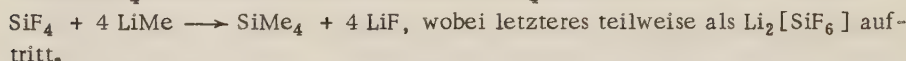


SiF_4 reagiert mit überschüssigem LiAlH_4 quantitativ zu SiH_4 :



Die Umsetzungsprodukte von SiF_4 mit LiBH_4 lassen sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Äther und ähnlichen Lösungsmitteln nicht voneinander trennen.

Aus SiF_4 und LiMe entstehen in Äther SiMe_4 und LiF :



SiF_4 ergibt mit einer Suspension von LiF in Äther nur in einer Oberflächenreaktion $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$.

Die Umsetzungen von SiH_4 , SiCl_4 , SiHCl_3 und SiF_4 (Siliciumverbindungen des Typus SiX_4) mit LiBH_4 oder LiCH_3 (Lithiumverbindungen des Typus LiY) verlaufen ohne Ausnahme in Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen über die intermediäre Bildung von Additionsverbindungen des allgemeinen Typs $\text{Li}_2[\text{Y}_2\text{SiX}_4]$. Für die Addukte $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4]$, $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$, $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$ und $\text{Li}_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_4]$ lassen sich Stabilitätsbereiche bis maximal von etwa 100°C angeben.

Eine Reihe weiterer Umsetzungen von Silanen des Typus SiX_4 mit Alkaliverbindungen des Typus MY dürfte einen analogen Reaktionsmechanismus besitzen.

E. Literatur

- 1) K.A. HERTWIG und E. WIBERG, Z.Naturforschg. 6b, 336 (1951).
- 2) M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN, Z.Naturforschg. 11b, 278 (1956).
- 3) K. ZIEGLER, H.G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL und J. SCHNEIDER, Ann. 589, 91 (1954).
- 4) E. WIBERG und G. HÖCKELE, Diplomarbeit, München 1958.
- 5) R.F. NYSTROM und W.G. BROWN, J.Am.Chem.Soc. 69, 1197 (1947).
- 6) G. FRITZ, Z.Naturforschg. 7b, 507 (1952).
- 7) K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER, Z.anorg.Ch. 282, 345 (1955).
- 8) J.S. PEAKE, W.H. NEBERGALL und Y.T. CHEN, J.Am.Chem.Soc. 74, 1526 (1952).
- 9) E. WIBERG, O. STECHER und A. NEUMAIER, unveröffentlicht.
- 10) R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie III, 2, 304, Leipzig 1909.
H. DAVY, phil. Transact., 1812, 352.
- 11) A.E. FINHOLT, A.C. BOND jr., K.E. WILZBACH und H.I. SCHLESINGER, J.Am.Chem.Soc. 69, 2692 (1947).
- 12) E. WIBERG und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Dissertation München 1959.
- 13) A.B. BURG und E.S. KULJIAN, J.Am.Chem.Soc. 72, 3103 (1950).
- 14) B. RICE, J.A. LIVASY und G.W. SCHAEFFER, J.Am.Chem.Soc. 77, 2750 (1955).
- 15) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. 52, 695 (1919).
- 16) E. WIBERG und E. AMBERGER, Dissertation München 1955.
- 17) E. WIBERG und O. KLEJNOT, Dissertation München 1955.
- 18) G.W. SCHAEFFER, J.S. ROSCOE und A.C. STEWART, J.Am.Chem.Soc. 78, 729 (1956).
- 19) D. WITTENBERG und H. GILMAN, Quart. Rev. 13, 116 (1959).
- 20) R.A. BENKESER und D.J. FOSTER, J.Am.Chem.Soc. 74, 5314 (1952).
- 21) I.J. WILK, J.Chem. Education 34, 463 (1957).
- 22) E. WIBERG und W.U. NEUMEIER, Dissertation München 1958.
- 23) A. STOCK, Ber. 50, 989 (1917), Ber. 53, 751 (1920).
- 24) H. LUX, Anorg.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1959.
- 25) H. NÖTH, unveröffentlicht.
- 26) E. WIBERG und O. KLEJNOT, Diplomarbeit München 1953.
- 27) K. ZIEGLER und H. COLONIUS, Ann. 479, 135 (1930).
- 28) E. WIBERG, G. HÖCKELE und L. ROHR, unveröffentlicht.
- 29) H.S. BOOTH und C.F. SWINEHART, J.Am.Chem.Soc. 57, 1337 (1935).
- 30) H.I. SCHLESINGER, D.M. RITTER und A.B. BURG J.Am.Chem.Soc. 60, 2297 (1938).

Lebenslauf

Als dritter Sohn des Lehrers Adolf Höcke (1944 verstorben) und seiner Ehefrau Emilie, geb. Kirschner, wurde ich am 9. März 1929 in Oetisheim/Wttbg. geboren. Die Volks- und Oberschule besuchte ich in Heilbronn, wo ich 1948 den Reifevermerk erhielt. In der Zeit bis zum Studienbeginn und in den Ferienmonaten während des Studiums arbeitete ich als Werkstudent in verschiedenen Industriebetrieben. Im Sommersemester 1949 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Phil.-Theol. Hochschule in Bamberg. Anfang Mai 1950 immatrikulierte ich mich bei der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München. Im Juli 1953 legte ich hier die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab und im Mai 1956 bestand ich das Diplom-Examen. Im Anschluss daran begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing., Dr. rer. nat h.c. E. Wiberg mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Juni 1959 bin ich am Anorg.-Chem. Institut als wissenschaftlicher Assistent beschäftigt.

